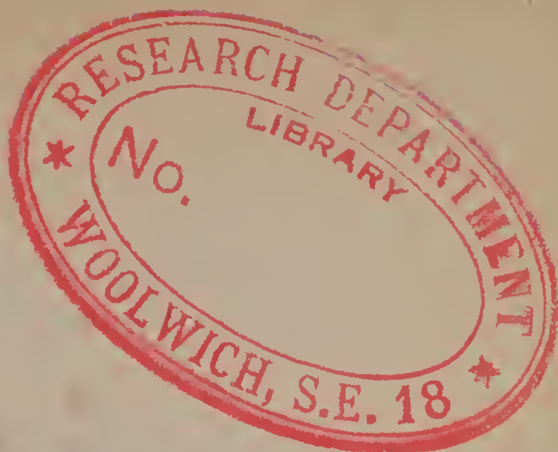
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1883.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXVIII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1883

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LES

HYDRATES SULFHYDRÉS;

PAR M. DE FORCRAND.

INTRODUCTION.

J'étudierai dans ce travail les combinaisons cristallisées et instables qui se forment à basse température lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans certains liquides organiques, en présence de l'eau.

Un grand nombre de substances donnent naissance dans ces conditions à des combinaisons cristallines. J'ai dû me borner à l'étude des composés formés par les éthers simples de la série grasse, et leurs dérivés chlorés, bromés et iodés.

Ces corps présentent des propriétés analogues; leur composition peut être rapportée à une formule unique; leur système cristallin est le même; enfin ils se dissocient sous l'influence d'une température peu élevée en reproduisant de l'hydrogène sulfuré qui se dégage, tandis que l'éther et l'eau se séparent par ordre de densité.

Je les désignerai, pour abréger, sous le nom d'*hydrates sulfhydrés*.

L'importance de ce genre de composés a été indiquée dès 1856 par M. Berthelot :

« ... Ces substances me paraissent dériver des affinités spéciales en vertu desquelles un grand nombre de corps forment des composés peu stables, analogues aux hydrates ; ces composés sont plus communs qu'on ne le croit communément. Je citerai comme exemples les combinaisons cristallisées que forment avec l'eau le chlore, le brome, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, etc., les composés observés par M. Loir entre le chloroforme et les hydrogènes sulfuré et sélénié, etc.

» Ces combinaisons, qu'une étude attentive multipliera beaucoup, se distinguent par leur formation facile, par leur peu de stabilité, et par l'union de leurs composants sans élimination d'eau ou d'une substance équivalente ; ceci leur permet de se dédoubler sous les influences les plus légères ([1]), etc. »

Le seul travail publié sur les hydrates sulfhydrés est dû à M. Loir ([2]), qui, en 1852, signala l'existence d'un composé cristallisé formé par l'union du chloroforme, de l'eau et de l'hydrogène sulfuré. En remplaçant le chloroforme par le chlorure de méthyle, le chlorure, le bromure ou l'iodure d'éthyle, ou le chlorure d'éthyle monochloré, ou encore en substituant l'hydrogène sélénié à l'hydrogène sulfuré, on obtenait des cristaux semblables.

Toutefois, la composition de ces corps restait à déterminer, ainsi que leurs propriétés principales.

Je me suis attaché à ces combinaisons triples de préférence aux hydrates simples, parce qu'il est difficile d'obtenir ceux-ci dans des conditions où leur analyse soit possible.

Néanmoins, je décrirai dans un Chapitre préliminaire les expériences que j'ai faites sur l'hydrate d'hydrogène

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 490.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIV, p. 547.

sulfuré; il semble en effet qu'il y ait une relation étroite entre ce composé et les hydrates sulfhydrés.

J'exposerai ensuite les résultats de mes recherches dans l'ordre suivant :

Chapitre I. — Formation, cristallisation, analyse des hydrates sulfhydrés des éthers simples de la série grasse et de leurs dérivés chlorés, bromés et iodés.

Chapitre II. — Étude de la dissociation de ces composés.

Chapitre III. — Chaleur de formation des hydrates sulfhydrés.

Chapitre IV. — Étude sommaire des hydrates sélénhydrés.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Lyon; je dois remercier ici M. Loir de m'avoir prodigué ses conseils dévoués, et lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il m'a constamment témoigné.

J'ai dû terminer quelques-unes de ces expériences au laboratoire de Chimie organique du Collège de France, sous la direction de M. Berthelot; que mon illustre maître veuille bien accepter l'hommage de mon respect et de ma reconnaissance.

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE.

HYDRATE D'HYDROGÈNE SULFURÉ.

A la pression et à la température ordinaires, il ne se forme pas d'hydrate cristallisé d'hydrogène sulfuré, mais en opérant sous une forte pression, ou à une température basse, on peut obtenir des cristaux auxquels on a attribué la constitution d'un hydrate d'hydrogène sulfuré.

Woehler a signalé, en 1840 [1], un composé semblable, qui se produit dans les conditions suivantes :

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XXXIII, p. 125.

En enfermant dans des tubes très résistants du bisulfure d'hydrogène et un peu d'eau, on voit se former à la température ordinaire des cristaux brillants sur les parois du tube. Ils deviennent plus abondants à mesure que le bisulfure d'hydrogène se décompose, en produisant de l'hydrogène sulfuré liquide. Si l'on ouvre le tube, l'hydrate se décompose.

Les mêmes cristaux prendraient naissance à la pression ordinaire, lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau additionnée d'alcool à — 18°.

Dans un Mémoire plus récent [1], Woehler indique que la pression nécessaire pour former cette combinaison est égale à la tension de l'hydrogène sulfuré liquide, soit 17^{atm} à la température ordinaire. En plongeant le tube qui contenait les cristaux dans de l'eau à + 30°, ceux-ci se décomposaient, et se reformaient de nouveau par refroidissement.

J'ai cherché à répéter ces expériences, en me servant de l'appareil de M. Cailletet, qui permet de mesurer à chaque instant la pression sous laquelle l'hydrate commence à se former et à se détruire, et les températures correspondantes. L'hydrogène sulfuré gazeux était introduit avec un peu d'eau dans le tube à compression.

J'ai obtenu de cette manière :

Températures.	Pression en atmosphères.
+ 0°,5	1,1
+ 2	1,4
+ 5	1,7
+ 9	2,5
+ 11,8	3,5
+ 14,5	4,25
+ 17,5	5,8

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LXXXV, p. 376.

Températures.	Pression en atmosphères.
$+ 19^{\circ},8$	7,1
$+ 23$	9,2
$+ 25$	11
$+ 28,5$	16

A $+ 29^{\circ}$ les cristaux se décomposent, même sous une pression de 23^{atm}; à $+ 30^{\circ}$ ils se détruisent à 50^{atm}. Les nombres précédents expriment à peu près la valeur de la tension de dissociation de l'hydrate; j'ai remarqué qu'ils conservaient la même valeur lorsqu'on augmentait ou qu'on diminuait la quantité d'hydrogène sulfuré contenu dans le tube.

Il résulte de ces expériences que vers $+ 29^{\circ}$ ou $+ 30^{\circ}$ la combinaison se détruit, même sous des pressions considérables; en même temps le gaz disparaît entièrement, et il se forme de l'hydrogène sulfuré liquide et de l'eau; ces deux liquides ne se mélangent pas; on peut alors les comprimer indéfiniment sans qu'ils se combinent.

Ainsi cet hydrate n'a pas de point de fusion défini, mais à cette température la pression qu'il faudrait exercer pour produire la combinaison est assez grande pour liquéfier l'hydrogène sulfuré. C'est un phénomène un peu analogue à celui du *point critique* de certains gaz liquéfiables, une sorte de *point critique de décomposition*.

On remarque également que la tension de dissociation de ce corps est très faible à la température ordinaire, et bien inférieure à la tension de l'hydrogène sulfuré liquide; à 0° elle surpasse à peine la pression atmosphérique.

Cette propriété permet d'en préparer de grandes quantités, et de le conserver sans danger dans des tubes de verre scellés à la lampe.

Dans le but de déterminer la composition de cet hydrate, j'ai dû reprendre l'expérience de Woehler :

Au fond d'un tube de verre épais, deux fois recourbé et fermé à une extrémité, on introduit du bisulfure d'hydrogène, puis de l'eau dans la partie coudée, de façon que les deux liquides soient séparés; le tube est ensuite fermé à la lampe. A mesure que le bisulfure se décompose, il se forme des cristaux d'hydrate; on peut ainsi en préparer plusieurs grammes dans chaque expérience. Ils sont toujours trop petits pour qu'on puisse en déterminer la forme; néanmoins j'ai remarqué qu'ils étaient sans action sur la lumière polarisée.

Lorsque le bisulfure d'hydrogène est entièrement décomposé, on incline le tube pour faire écouler l'eau en excès, on refroidit les cristaux dans un mélange réfrigérant, et l'on brise l'autre extrémité du tube. L'hydrogène sulfuré est alors dosé au moyen d'une dissolution titrée d'iode, et l'eau provenant de la destruction des cristaux est pesée à part. On peut ainsi avoir une idée de la composition de ce corps, que je n'ai pu analyser par d'autres moyens. J'ai trouvé dans six expériences :

Matière.	HS pour 100.	
gr 0,851........	10,8,	soit HS + 15,5 HO
5,758........	11,0,	soit HS + 15,3 HO
2,544........	11,9,	soit HS + 13,9 HO
3,400........	11,7,	soit HS + 14,2 HO
2,105........	10,6,	soit HS + 15,9 HO
3,406........	12,9,	soit HS + 12,8 HO

Dans quatre autres expériences, j'ai enfermé beaucoup de bisulfure d'hydrogène et peu d'eau, de manière qu'il ne restât pas un excès d'eau liquide. A l'ouverture des tubes, j'ai constaté une très forte pression d'hydrogène sulfuré; néanmoins, les nombres obtenus sont voisins des précédents, et aussi variables.

Matière.	HS pour 100.
gr 1,672........	12,1, soit HS + 13,6 HO
0,948........	10,1, soit HS + 16,6 HO
1,290........	13,2, soit HS + 12,4 HO
2,095........	11,0, soit HS + 15,3 HO

Les cristaux analysés retiennent certainement un excès d'eau; ces nombres prouvent néanmoins qu'ils contiennent beaucoup d'hydrogène sulfuré, et qu'ils sont très voisins de la formule HS + 12 HO.

Je reviendrai plus loin sur le rapprochement qu'on peut établir entre la composition de cet hydrate et celle des hydrates sulfhydrés, dont je parlerai dans les Chapitres suivants.

J'ai essayé également d'étudier la combinaison qui se forme lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans de l'eau additionnée d'alcool à — 18°. Ce composé cristallisé n'est pas identique au précédent; il se détruit à — 13°, et contient de l'alcool. C'est sans doute un hydrate d'hydrogène sulfuré dans lequel une partie de l'eau est remplacée par l'alcool; il conviendrait alors de le rapprocher des hydrates sulfhydrés.

CHAPITRE PREMIER.

FORMATION, CRISTALLISATION, ANALYSE DES HYDRATES SULFHYDRÉS, DES ÉTHERS SIMPLES DE LA SÉRIE GRASSE, ET DE LEURS DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS.

J'étudierai successivement dans ce Chapitre les hydrates sulfhydrés que j'ai obtenus, en passant en revue les différentes séries, méthylique, éthylique, propylique, etc... Je commencerai, dans chacune d'elles, par les composés chlorés, et parmi eux par ceux qui contiennent le moins de chlore. Néanmoins, dans la série méthylique, j'ai cru devoir parler en premier lieu de l'hydrate sulfhydré de chloro-

forme, parce que j'ai pu en étudier avec soin les propriétés, ayant à ma disposition des quantités illimitées de matière première dans un état de pureté suffisant.

I. — SÉRIE MÉTHYLIQUE.

1° DÉRIVÉS CHLORÉS.

Hydrate sulfhydré de chloroforme.

Lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans du chloroforme placé sous l'eau et refroidi à 0°, il se produit rapidement des croûtes blanches, cristallines, qui rappellent par leur formation la préparation de l'hydrate du chlore.

Ces cristaux retiennent mécaniquement beaucoup d'eau et de chloroforme, dont on peut les débarrasser en partie, si la température extérieure est basse, en les comprimant dans du papier à filtrer refroidi. On obtient alors une masse blanche, très dure, que le couteau entame à peine, et qui peut se conserver, même à l'air libre, pendant plusieurs heures, si la température ne dépasse pas +4° à +5°. Son odeur est alliacée et très désagréable; sa saveur est brûlante. Lorsqu'on dissout l'hydrogène sulfuré séparément soit dans l'eau, soit dans le chloroforme [1] bien desséché, on n'observe aucun phénomène analogue; mais, si l'on mélange les deux dissolutions refroidies, les cristaux se forment immédiatement; en même temps la température s'élève de plusieurs degrés.

Cette combinaison peut se conserver facilement en vase clos, même à une température de 20° à 25°; une partie des cristaux se décompose, et les gaz dégagés, faisant pression à l'intérieur, maintiennent le reste du composé à l'état solide. Ces gaz sont composés d'hydrogène sulfuré et d'un peu de

---

(1) A +12°, 1cc de chloroforme dissout environ 15cc,5 d'hydrogène sulfuré.

vapeur de chloroforme, l'eau et une portion notable du chloroforme prennent l'état liquide au moment de la dissociation et se séparent par ordre de densité.

Je me suis assuré que l'eau ainsi isolée ne contient point de chlore et que le chloroforme est parfaitement pur, ce qui prouve qu'il ne s'est produit aucune action secondaire.

Cette dissociation, et la combinaison inverse qui a lieu sous l'influence d'un faible refroidissement, permettent d'obtenir des cristaux assez nets; on en observe de pareils dans les tubes scellés qui renferment ce corps. Ils ont souvent l'apparence d'octaèdres tronqués ou de lames hexagonales; dans la plupart des cas, ces octaèdres se fixent contre les parois des vases où ils se subliment, de manière que la face collée contre le verre devient beaucoup plus large que les faces latérales; ils prennent alors l'apparence d'un triangle équilatéral plus ou moins modifié.

Fig. 1.



J'ai pu remarquer dans quelques cas des octaèdres presque parfaits. D'ailleurs l'examen au microscope polarisant ne peut laisser aucun doute sur la forme cubique de ces cristaux, qui n'agissent pas sur la lumière polarisée.

Ce composé ne se dissout pas dans l'eau, ni dans le chloroforme, lorsque ces liquides sont bien refroidis. Sa densité a pu être déterminée approximativement; elle est comprise entre 1,04 et 1,06, environ 1,05.

Ses propriétés chimiques sont faciles à prévoir, puisqu'il résulte de l'union de trois corps qui se séparent très facilement.

Ainsi, la potasse, l'ammoniaque se combinent à l'hydrogène sulfuré, tandis que le chloroforme est mis en liberté.

Les acides agissent d'une façon analogue, sauf que l'hydrogène sulfuré se dégage dans la plupart des cas.

Avec les dissolutions métalliques, il y a formation de sulfures. Ces phénomènes se produisent même, bien que plus lentement, lorsque les réactifs sont fortement refroidis.

Au point de vue chimique, ce corps se comporte donc comme un mélange de ses trois éléments.

Analyse. — Il résulte de ce qui précède que l'eau, l'hydrogène sulfuré et le chloroforme sont combinés de toutes pièces dans l'hydrate sulfhydré, et sans réaction secondaire. Dès lors, il suffira de doser le chlore et l'hydrogène sulfuré, ou bien le chlore et le soufre, pour avoir une analyse complète de ce composé.

J'ai rencontré cependant, au début de ces expériences, des difficultés sérieuses, parce qu'il est difficile d'obtenir une matière parfaitement sèche, ne retenant ni eau, ni chloroforme. La masse blanche que l'on obtient en comprimant les cristaux dans des papiers est toujours mélangée de chloroforme, peut-être même d'un peu de glace. Aussi ai-je dû employer une autre méthode pour préparer ce corps en vue de l'analyse.

L'hydrogène sulfuré, lavé et desséché, est conduit d'abord dans un flacon contenant un peu de chloroforme; le tube abducteur amène le gaz au-dessus de la surface du liquide. De là, l'hydrogène sulfuré se rend dans une série de flacons refroidis à 0° et contenant un peu d'eau, ou des fragments de glace. Au bout de quelques minutes, il se forme sur les parois intérieures des flacons des cristaux d'abord transparents et humides, qui deviennent peu à peu secs et opaques. Ce sont ces croûtes que je recueille lorsqu'elles sont devenues très dures, et difficiles à détacher avec une spatule.

Je décrirai séparément le dosage de l'eau, du chloroforme et de l'hydrogène sulfuré.

Dosage de l'eau. — Dans un tube gradué et taré, fermé par un robinet, j'introduis quelques grammes de substance sèche, et je pèse pour connaître le poids de matière; puis, j'ouvre le robinet pour laisser échapper les gaz; après la décomposition, il reste au fond du tube de l'eau et du chloroforme; ce dernier corps étant toujours entraîné en partie avec l'hydrogène sulfuré, on ne peut le doser par ce moyen, mais on peut apprécier assez exactement le volume de l'eau séparée.

J'ai obtenu dans quatre expériences :

Matière.	HO pour 100.
3,048 gr	69,00
6,915	70,80
6,355	69,20
5,728	68,90
Moyenne	69,47

Dosage du chloroforme. — On transforme le chlore du chloroforme en chlorure de calcium par la chaux au rouge, au moyen du procédé ordinaire; mais, pour ne pas perdre de matière, on pèse la substance dans un petit flacon bouché, dont une extrémité est étirée en pointe; on introduit le flacon au fond du tube; lorsque la chaux est portée au rouge, il suffit d'une légère secousse pour briser la pointe du petit flacon.

J'ai obtenu :

Matière.	AgCl.	C^2HCl^3 pour 100.
0,653 gr	0,475 gr	20,19
0,435	0,321	20,48
0,174	0,125	19,94
0,331	0,236	19,78
Moyenne		20,09

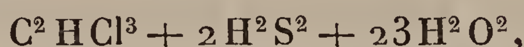
Dosage de l'hydrogène sulfuré. — La matière est in-

troduite dans un flacon taré contenant de l'eau; après la pesée, on dose, au moyen d'une liqueur titrée d'iode, l'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition du composé. Chaque centimètre cube de la liqueur d'iode correspondait à $0^{gr},001$ d'hydrogène sulfuré.

J'ai obtenu :

Matière.	HS pour 100.
gr 0,185	10,63
0,132	11,55
0,320	11,4
0,172	11,5
0,218	11,5
0,165	10,8
0,160	10,8
0,090	11,6
0,155	10,8
0,165	11,3
0,235	10,6
0,220	11,4
Moyenne	11,16

Si l'on cherche à traduire en formule les résultats précédents, on trouve qu'ils correspondent très sensiblement à la composition suivante :



$$C^2HCl^3 + 2H^2S^2 + 23H^2O^2,$$

qui exigerait

	Pour 100.
HO	68,82
C^2HCl^3	19,86
HS	11,32

Dans le but de contrôler les résultats fournis par les dosages d'hydrogène sulfuré, j'ai essayé de doser le soufre à l'état de sulfure d'arsenic. J'ai obtenu dans deux expériences :

Matière.	AsS^3.	HS pour 100.
$0^{gr},312$....	$0^{gr},084$	11,16
$0^{gr},372$....	$0^{gr},100$	11,15

Ces résultats concordant avec les premiers, il suffira, pour les composés suivants, d'employer le mode de dosage au moyen de la liqueur d'iode, ce procédé étant beaucoup plus rapide.

On remarque que les dosages d'eau fournissent le plus souvent des nombres un peu élevés, tandis que les dosages d'hydrogène sulfuré donnent des résultats un peu faibles. Cette cause d'erreur tient à ce que la substance est toujours en partie décomposée; on ne peut donc pas la supprimer entièrement, mais il est possible de la diminuer en opérant la combinaison à une température très voisine de 0°.

Les autres dérivés chlorés du formène donnent aussi des hydrates sulfhydrés.

Hydrate sulfhydré de chlorure de méthyle.

Le chlorure de méthyle gazeux, mélangé d'hydrogène sulfuré, fournit avec l'eau une combinaison analogue à la précédente. Elle présente une forme cristalline semblable, mais sa stabilité est beaucoup moins grande, et elle ne peut être obtenue sèche comme l'hydrate sulfhydré de chloroforme. Les cristaux que j'ai pu recueillir ont donné à l'analyse 4 et 4,81 pour 100 d'hydrogène sulfuré, mais ils étaient en grande partie décomposés.

Hydrate sulfhydré de chlorure de méthylène.

Le chlorure de méthylène que j'ai employé bouillait de +39°,5 à +41°; je l'avais préparé en hydrogénant le chloroforme.

J'ai préparé très facilement un hydrate sulfhydré qui cristallise comme les précédents, et qui peut être obtenu parfaitement sec.

Les dosages de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et du chlorure de méthylène ont été faits de la même manière que les analyses de l'hydrate sulfhydré de chloroforme [1]; aussi je n'indiquerai que les résultats.

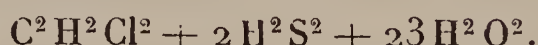
Dosage de l'eau :

Matière.	HO pour 100.
$6^{gr},468$	73,84
$5^{gr},045$	74,33

Dosage de l'hydrogène sulfuré :

Matière.	HS pour 100.
$0^{gr},168$	11,45
0,220	12,05
0,150	12,20
0,125	12,00

On remarque que ces nombres sont très voisins de ceux qu'exigerait la formule



$$C^2H^2Cl^2 + 2H^2S^2 + 23H^2O^2.$$

	Pour 100.
HO	73,02
HS	11,99
$C^2H^2Cl^2$	14,99

[1] Toutefois, pour le dosage de l'hydrogène sulfuré, j'ai préféré remplir à l'avance le flacon taré avec la liqueur d'iode en excès, et, après la décomposition, évaluer cet excès au moyen d'une dissolution titrée d'hyposulfite de soude. Cette précaution, que j'ai prise pour tous les dosages suivants, a pour but d'éviter la perte d'hydrogène sulfuré qui peut se produire en débouchant le flacon.

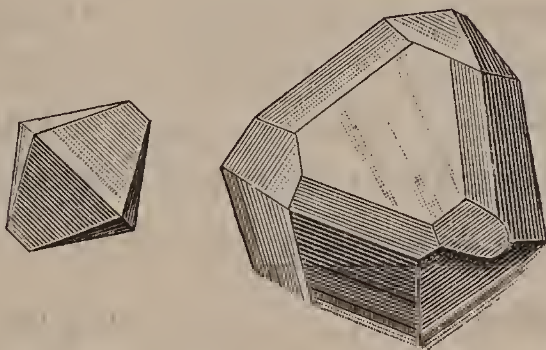
Hydrate sulfhydré de tétrachlorure de carbone.

Le chlorure de carbone bouillait de 77° à 78° sous la pression de 0m,754.

L'hydrate sulfhydré s'obtient très facilement et devient rapidement sec ; on peut même se dispenser de refroidir les flacons lorsque la température extérieure ne dépasse pas + 12° à + 13° ; c'est le plus stable de tous les composés que j'ai étudiés.

J'ai pu en observer la cristallisation en enfermant 30gr à 40gr de matière dans un flacon soumis aux variations de la température de l'air extérieur. Les cristaux se subliment alors sur les parois, et présentent quelquefois des formes octaédriques bien définies ; j'en ai dessiné et même photographié deux que je reproduis ici :

Fig. 2.



Dosage de l'eau. — Le chlorure de carbone, étant beaucoup moins volatil que les corps précédents, se sépare presque complètement à l'état liquide pendant la décomposition ; aussi peut-on en mesurer le volume dans le tube gradué. J'ai recueilli également l'hydrogène sulfuré qui se dégage et calculé son poids, en le supposant saturé d'eau et de vapeur de chlorure de carbone :

Matière.............	6gr,702
HO pour 100........	67,1
HS »	10,1
C^2Cl^4 »	22,4

Matière..............	9gr,012
HO pour 100........	65,2
HS »	10,95
C^2Cl^4 »	23,5

Matière..............	4gr,573
HO pour 100........	64,5
HS »	11,1
C^2Cl^4 »	23,1

Dosage du chlorure de carbone :

Matière.............	0gr,122
AgCl...............	0gr,111
C^2Cl^4 pour 100......	24,24

Dosage de l'hydrogène sulfuré :

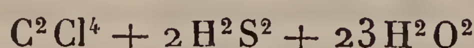
1° Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
gr 0,205...............	10,79
0,251...............	10,55
0,332...............	11,09
0,210...............	11,02

2° Par l'arsénite de soude :

Matière.............	1gr,120
AsS^3...............	0gr,305
HS pour 100........	11,29
Matière.............	0gr,580
AsS^3...............	0gr,148
HS pour 100.........	10,58

La formule



$$C^2Cl^4 + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO.................	65,1
HS.................	10,69
C^2Cl^4...............	24,21

2° DÉRIVÉS BROMÉS.

Hydrate sulfhydré de bromure de méthyle.

Les cristaux de ce composé présentent des formes cubiques ou octaédriques, et sont sans action sur la lumière polarisée. Je n'ai pu les obtenir parfaitement secs; dans trois dosages d'hydrogène sulfuré, j'ai obtenu 5,34; 7,07; 8,03 pour 100, les cristaux étant humides.

Hydrate sulfhydré de bromure de méthylène.

Le bromure de méthylène préparé par l'action du brome sur l'iodure de méthylène bouillait de 79° à 82°. Il a donné facilement des cristaux d'hydrate sulfhydré; mais la faible quantité de matière première dont je disposais ne m'a pas permis de faire l'analyse de ce composé.

Bromoforme.

Le bromoforme que j'ai employé bouillait de 150° à 152°. Il n'a pas donné d'hydrate sulfhydré, même en prolongeant l'action de l'hydrogène sulfuré pendant plusieurs heures.

3° DÉRIVÉS IODÉS.

Hydrate sulfhydré d'iodure de méthyle.

L'iodure de méthyle bouillait à 40°-42°, sous la pression de $0^{m},750$.

J'ai obtenu avec ce corps un hydrate sulfhydré dont j'ai pu faire l'analyse :

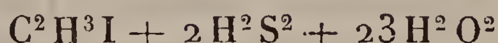
Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
$0^{gr},224$	10,98
$0^{gr},180$	10,77

Dosage de l'iodure de méthyle. — J'ai pesé l'iode à l'état d'iodure d'argent.

Matière.............	$0^{gr},146$
AgI........... . .	$0^{gr},055$
C^2H^3I pour 100......	22,76

La formule



$$C^2H^3I + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO..................	66,34
HS..................	10,89
C^2H^3I...............	22,75

Iodure de méthylène.

Ce corps bouillait vers 180°; sa densité a été trouvée de 3,292 à + 18°. Il n'a pas donné de combinaison cristallisée avec l'eau et l'hydrogène sulfuré.

J'ai également préparé les hydrates sulfhydrés du bromochloroforme et de la chloropicrine.

Hydrate sulfhydré de bromochloroforme.

Le bromochloroforme bouillait de 102° à 106°, sous la pression de 755^{mm}. Sa densité à 0° était de 2,054.

Cette combinaison, dont la forme cristalline et les propriétés générales sont les mêmes que celles des précédentes, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de l'eau :

Matière.............	$3^{gr},778$
HO pour 100.........	60,87
HS »	12,06
C^2BrCl^3 »	27,20

On n'a pas tenu compte de la tension de vapeur du bromochloroforme.

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
gr 0,032	10,00
0,067	10,16
0,076	9,98

La formule



$$C^2BrCl^3 + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO	60,83
HS	10,02
C^2BrCl^3	29,09

Hydrate sulfhydré de chloropicrine.

La combinaison se fait comme les précédentes :

Dosage de l'eau :

Matière	$4^{gr},800$
HO pour 100	68,75

Dosage de la chloropicrine :

Matière	$0^{gr},386$
AgCl	$0^{gr},253$
$C^2(AzO^4)Cl^3$ pour 100	25,07

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
$0^{gr},072$	10,37
$0^{gr},103$	10,46

La formule



$$C^2(AzO^4)Cl^3 + H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO	64,04
HS	10,52
$C^2(AzO^4)Cl^3$	25,44

II. — SÉRIE ÉTHYLIQUE.

1° DÉRIVÉS CHLORÉS.

J'ai étudié séparément les composés chlorés qui dérivent du chlorure d'éthyle et ceux qui appartiennent à la série du bichlorure d'éthylène.

A. — Dérivés chlorés du chlorure d'éthyle.

Hydrate sulfhydré du chlorure d'éthyle.

Le chlorure d'éthyle bouillait de + 10° à + 13°.

La combinaison qu'il forme est très instable.

J'ai obtenu :

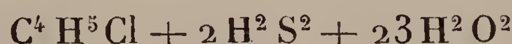
Dosage de l'eau :

Matière	$0^{gr},940$
HO pour 100	78,72

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
gr	
0,016	11,22
0,065	10,61
0,021	12,38
0,170	12,21
0,130	12,64

La formule



$$C^4H^5Cl + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

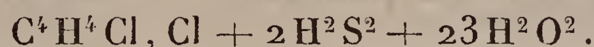
exigerait

	Pour 100.
HO	75,75
HS	12,44
C^4H^5Cl	11,80

Hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle monochloré.

Le chlorure d'éthyle monochloré, ainsi que les trois corps suivants, a été obtenu par l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle. Il bouillait de 62° à 68°.

J'ai préparé avec ce composé une combinaison sulfurée que je n'ai pu avoir parfaitement sèche. Deux dosages d'hydrogène sulfuré m'ont donné 10,65 et 10,80, au lieu de 11,7 qu'exigerait la formule



$$C^4H^4Cl, Cl + 2H^2S^2 + 23H^2O^2.$$

Hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle bichloré.

Le chlorure d'éthyle bichloré bouillait de 72° à 78°.

Il a donné un hydrate sulfhydré plus stable que les deux précédents et qui présente des formes octaédriques assez nettes.

Dosage du chlorure d'éthyle bichloré :

Matière	0gr,605
AgCl	0gr,438
$C^4H^3Cl^2$, Cl pour 100	22,43

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
gr 0,179	11,40
0,060	11,00
0,182	11,48
0,090	10,33

La formule



$$C^4H^3Cl^2, Cl + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO	67,26
HS	11,04
$C^4H^3Cl^2$, Cl	21,71

Hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle trichloré.

Le chlorure d'éthyle trichloré bouillait de 98° à 105°. *Dosage de l'eau :*

Matière	1^{gr},862
HO pour 100	64,51
$C^4H^2Cl^3$, Cl pour 100	26,31

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
0^{gr},230	9,91
0^{gr},184	10,54

La formule



$$C^4H^2Cl^3, Cl + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO	63,69
HS	10,46
$C^4H^2Cl^3$, Cl	25,85

Chlorure d'éthyle tétrachloré.

Ce corps bouillait de 144° à 150°. Il n'a pas donné d'hydrate sulfhydré.

B. — Dérivés chlorés du bichlorure d'éthylène.

Hydrate sulfhydré de bichlorure d'éthylène.

Le bichlorure d'éthylène rectifié de 81° à 85° donne facilement un hydrate sulfhydré dont la forme cristalline est la même que celle des précédents.

Dosage de l'eau:

Matière	$8^{gr},610$
HO pour 100	72,01
HS »	10,24
$C^4H^4Cl^2$ »	16,35

Dosage du bichlorure d'éthylène :

Matière	$0^{gr},376$
AgCl	$0^{gr},187$
$C^4H^4Cl^2$ pour 100	17,15

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
gr	
0,100	11,90
0,030	11,60
0,230	11,13
0,220	11,23
0,123	12,11
0,140	11,43

La formule



$$C^4H^4Cl^2 + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO	71,26
HS	11,70
$C^4H^4Cl^2$	17,04

Hydrate sulfhydré d'éthylène monochloré.

L'éthylène chloré obtenu à l'état gazeux par l'action de la potasse alcoolique sur la liqueur des Hollandais a donné avec l'eau et l'hydrogène sulfuré des cristaux très instables, que je n'ai pu étudier.

Bichlorure d'éthylène monochloré.

Ce corps, bouillant de 112° à 118°, n'a pas donné d'hydrate sulfhydré. C'est une différence avec son isomère, le chlorure d'éthyle bichloré.

Hydrate sulfhydré d'éthylène bichloré.

L'éthylène bichloré, bouillant vers 40°, fournit une combinaison analogue aux précédentes. La faible quantité de matière première dont je disposais ne m'a pas permis d'en faire l'étude.

Bichlorure d'éthylène bichloré.

Ce corps bouillait de 130° à 135°; il n'a pas donné d'hydrate sulfhydré; c'est une différence avec son isomère, le chlorure d'éthyle trichloré.

Hydrate sulfhydré d'éthylène trichloré.

L'éthylène trichloré a fourni une combinaison cristallisée présentant les caractères des composés précédents.

Bichlorure d'éthylène trichloré.
Éthylène tétrachloré.

Ces deux corps n'ont pas donné d'hydrate sulfhydré.

2° DÉRIVÉS BROMÉS.

A. — Dérivés bromés du bromure d'éthyle.

Hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle.

Le bromure d'éthyle bouillait à 38°, sous la pression de 755mm.

Il a donné facilement des cristaux d'hydrate sulfhydré, qui sont sans action sur la lumière polarisée et présentent les mêmes caractères que les précédents.

Dosage de l'eau :

Matière.	HO pour 100.
gr 1,080	70,00
6,685	68,80
5,640	72,00
2,610	71,00

Dosage du bromure d'éthyle :

Matière	0gr,525
AgBr	0gr,165
C^4H^5Br pour 100	18,22

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
gr 0,192	11,05
0,218	11,83
0,169	11,40
0,472	11,35

J'ai fait aussi deux dosages d'hydrogène sulfuré, en l'oxydant au moyen du brome et pesant à l'état de sulfate de baryte.

Matière.	BaO, SO^3.	HS pour 100.
$0^{gr},175$	$0^{gr},137$	11,42
$0^{gr},300$	$0^{gr},243$	11,81

La formule



$$C^4H^5Br + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO..................	70,05
HS..................	11,50
C^4H^5Br..............	18,45

Hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle monobromé.

Le bromure d'éthyle monobromé bouillait de 110° à 120°.

Dosage de l'eau :

Matière.............	$2^{gr},070$
HO pour 100.......	60,40
HS »	10,21
C^4H^4Br,Br »	26,10

On n'a pas tenu compte de la tension de vapeur du bromure d'éthyle bromé.

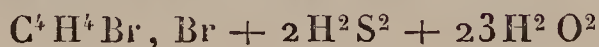
Dosage du bromure d'éthyle monobromé :

Matière.............	$0^{gr},336$
AgBr..............	$0^{gr},189$
C^4H^4Br, Br pour 100..	28,12

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
$0^{gr},467$...............	10,15
$0^{gr},230$...............	10,07

La formule



$$C^4H^4Br, Br + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO	61,79
HS	10,15
C^4H^4Br, Br	28,06

Les autres dérivés bromés de la série du bromure d'éthyle sont identiques avec leurs isomères de l'autre série.

B. — Dérivés bromés du bromure d'éthylène.

Bibromure d'éthylène.

Ce composé, rectifié de 127° à 131°, n'a pas donné d'hydrate sulfhydré; c'est une différence avec son isomère, le bromure d'éthyle monobromé.

Hydrate sulfhydré d'éthylène monobromé.

L'éthylène bromé bouillait de 18° à 20°.

La combinaison qu'il forme avec l'eau et l'hydrogène sulfuré cristallise, comme les précédentes, en octaèdres réguliers.

Dosage de l'eau :

Matière	8gr,057
HO pour 100	70,74

Dosage de l'éthylène bromé :

Matière	0gr,361
AgBr	0gr,113
C^4H^3Br pour 100	17,81

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode.

Matière.	HS pour 100.
gr 0,210	11,00
0,172	11,27
0,277	11,36

La formule



$$C^4H^3Br + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exige

	Pour 100.
HO	70,29
HS.	11,54
C^4H^3Br.	18,16

Bibromure d'éthylène monobromé ou bromure d'éthyle bibromé.

Ces deux composés, qui sont identiques, ont été préparés l'un en partant de l'éthylène monobromé, l'autre au moyen du bromure d'éthyle. Ils bouillaient, le premier à 182°-184°, l'autre de 188° à 190°. Ils ne forment point d'hydrate sulfhydré.

Hydrate sulfhydré d'éthylène bibromé.

L'éthylène bibromé bouillait de 88° à 92°.

Il a donné une combinaison cristalline analogue aux précédentes.

Bibromure d'éthylène bibromé ou bromure d'éthyle tribromé.

Ces deux produits, qui sont identiques, avaient été préparés par deux méthodes différentes ; ils bouillaient de 195° à 200°.

Ils n'ont pas donné d'hydrate sulfhydré.

Éthylène tribromé.

Ce corps, bouillant à 165°, n'a pas fourni de combinaison.

3° DÉRIVÉS IODÉS.

Hydrate sulfhydré d'iodure d'éthyle.

L'iodure d'éthyle bouillait de 71° à 72°, sous la pression de 753^{mm}.

Cet éther a donné un hydrate sulfhydré cristallisant en octaèdres réguliers.

Dosage de l'eau :

Matière............	$4^{gr},503$
HO pour 100........	66,62
HS »	10,77
C^4H^5I »	22,21
Matière.............	$3^{gr},560$
HO pour 100........	66,28
C^4H^5I »	22,2

Dosage de l'iodure d'éthyle :

Matière.............	$0^{gr},256$
AgI	$0^{gr},092$
C^4H^5I pour 100......	23,85

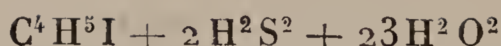
Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode :

Matière.	HS pour 100.
gr 0,180...............	10,85
0,208...............	10,43
0,212...............	10,90
0,097...............	10,31

J'ai fait aussi deux dosages en oxydant par le brome et pesant à l'état de sulfate de baryte :

Matière.	HS pour 100.
gr 0,118.............	11,25
0,178.............	11,06

La formule



$$C^4H^5I + 2\,H^2S^2 + 23\,H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100
HO.................	64,89
HS.................	10,65
C^4H^5I...............	24,45

Les dérivés iodés de l'iodure d'éthyle n'ont pas été isolés.

Quant aux dérivés iodés de l'éthylène, on connaît l'iodure d'éthylène, qui est solide, et l'éthylène iodé liquide.

Hydrate sulfhydré d'éthylène iodé.

L'éthylène iodé bouillait à 55° sous la pression de 750^{mm}; sa densité a été trouvée de 2,068 à 0°.

Il a donné un hydrate sulfhydré dans les mêmes conditions que les corps précédents, mais la faible quantité de matière première dont je disposais ne m'a pas permis de soumettre les cristaux à l'analyse.

III. — SÉRIE PROPYLIQUE.

J'ai étudié dans cette série les éthers simples de l'alcool propylique normal et de l'alcool isopropylique; j'y ai rattaché également les éthers simples de l'alcool allylique.

1° ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL.

Hydrate sulfhydré de chlorure de propyle.

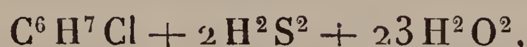
Le chlorure de propyle bouillait à 44°-47°, sous la pression de 753^{mm} ; son hydrate sulfhydré est très peu stable, et je n'ai pu l'obtenir sec. Dans deux dosages par la liqueur d'iode, j'ai trouvé :

	Pour 100.
HS.................	10,00
HS.................	10,14

Dosage de l'eau :

Matière.............	$1^{gr},077$
HO pour 100........	74,28

Pour satisfaire à la formule



$$C^6H^7Cl + 2H^2S^2 + 23H^2O^2,$$

il faudrait

	Pour 100.
HO..................	73,86
HS..................	12,14
C^6H^7Cl..............	14,01

Hydrate sulfhydré de bromure de propyle.

Le bromure de propyle que j'ai employé bouillait à 70°-72°, sous la pression de 745^{mm}.

Dosage de l'eau :

Matière....	$2^{gr},445$
HO pour 100........	69,53
HS pour 100........	12,4
C^6H^7Br pour 100	19,3

On n'a pas tenu compte de la tension de vapeur du bromure de propyle.

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Par la liqueur d'iode.

Matière.	HS pour 100.
gr 0,141...............	11,06
0,062...............	11,28
0,168...............	11,48
0,123...............	11,60

La formule



$$C^6H^7Br + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

	Pour 100.
HO	68,43
HS	11,24
C^6H^7Br	20,33

Iodure de propyle. — Ce corps, bouillant à 100°-102°, sous la pression de 741^{mm}, n'a pas donné de combinaison cristallisée.

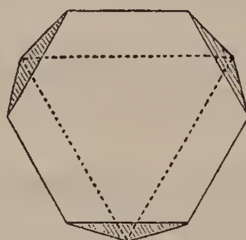
2° ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

Hydrate sulfhydré de bromure d'isopropyle.

Le bromure d'isopropyle bouillait de 59° à 60°, sous la pression de 741^{mm}.

La combinaison sulfurée se fait facilement, mais je n'ai pu l'obtenir sèche; j'ai trouvé HS pour 100 = 8,20 dans un dosage par la liqueur d'iode, la matière étant visiblement humide. Néanmoins, j'ai pu observer que les cristaux avaient la même forme que tous les hydrates sulfhydrés; l'un d'eux a pu être reproduit par la photographie : c'est un octaèdre régulier à peine modifié.

Fig. 3.



Iodure d'isopropyle.

Cet éther bouillait de 88° à 89°, sous la pression de 755^{mm}. Il n'a pas donné d'hydrate sulfhydré.

3° ALCOOL ALLYLIQUE.

Le chlorure et le bromure d'allyle, bouillant à 44°-47° et 68°-71°, sous la pression de 738^{mm}, ont donné des com-

binaisons cristallines semblables aux précédentes; neanmoins, elles se forment plus difficilement.

L'iodure bouillant à 96°-100°, sous la pression de 740mm, n'a pas fourni d'hydrate sulfhydré.

IV. — SÉRIE BUTYLIQUE.

J'ai étudié seulement les éthers simples de l'alcool isobutylique de fermentation.

Le chlorure et le bromure, bouillant à 65°-68° et 88°-91° sous la pression de 749mm, fournissent des combinaisons cristallines qui se forment difficilement.

L'iodure, rectifié de 117° à 120°, sous la pression de 749mm, n'a pas donné d'hydrate sulfhydré.

V. — SÉRIE AMYLIQUE.

Aucun des éthers simples de l'alcool amylique de fermentation n'a donné d'hydrate sulfhydré.

Il résulte de ce qui précède que l'on peut obtenir des combinaisons cristallisées avec un grand nombre d'éthers simples de la série grasse, et de leurs dérivés chlorés, bromés et iodés, en unissant ces corps à l'eau et à l'hydrogène sulfuré.

J'ai étudié à ce point de vue les composés suivants :

	Point d'ébullition.
C^2H^3Cl	$-$ 23°
$C^2H^2Cl^2$	+ 40
C^2HCl^3	+ 61
C^2Cl^4	+ 78
C^2H^3Br	+ 5
$C^2H^2Br^2$	+ 80
C^2HBr^3	+ 150
C^2H^3I	+ 41
$C^2H^2I^2$	+ 180
C^2BrCl^3	+ 104
$C^2(AzO^4)Cl^3$	+ 110

	Point d'ébullition.
$\mathrm{C^4H^5Cl}$	+ 10°
$\mathrm{C^4H^4Cl, Cl}$	+ 64
$\mathrm{C^4H^3Cl^2, Cl}$	+ 75
$\mathrm{C^4H^2Cl^3, Cl}$	+ 102
C^4HCl^4, Cl	+ 146
$\mathrm{C^4H^4Cl^2}$	+ 83
$\mathrm{C^4H^3Cl}$	+ 18
C^4H^3Cl, Cl^2	+ 115
$\mathrm{C^4H^2Cl^2}$	+ 40
$C^4H^2Cl^2, Cl^2$	+ 135
$\mathrm{C^4HCl^3}$	+ 75 env.
C^4HCl^3, Cl^2	+ 154
C^4Cl^4	+ 122
$\mathrm{C^4H^5Br}$	+ 38
$\mathrm{C^4H^4Br, Br}$	+ 115
$C^4H^4Br^2$	+ 130
$\mathrm{C^4H^3Br}$	+ 20
C^4H^3Br, Br^2 ou $C^4H^3Br^2, Br$.	+ 186
$\mathrm{C^4H^2Br^2}$	+ 91
$C^4H^2Br^2, Br^2$ ou $C^4H^2Br^3, Br$.	+ 200
C^4HBr^3	+ 130
$\mathrm{C^4H^5I}$	+ 71
$\mathrm{C^4H^3I}$	+ 56
$\mathrm{C^6H^7Cl}$	+ 46
$\mathrm{C^6H^7Br}$	+ 71
C^6H^7I	+ 101
$\mathrm{C^6H^7Br}$ (iso)	+ 60
C^6H^7I (iso)	+ 89
$\mathrm{C^6H^5Cl}$	+ 46
$\mathrm{C^6H^5Br}$	+ 70
C^6H^5I	+ 98
$\mathrm{C^8H^9Cl}$ (iso)	+ 67
$\mathrm{C^8H^9Br}$ (iso)	+ 90
C^8H^9I (iso)	+ 118
$C^{10}H^{11}Cl$	+ 101
$C^{10}H^{11}Br$	+ 117
$C^{10}H^{11}I$ [1]	+ 145

[1] Les composés dont les formules sont écrites en *italiques* sont ceux qui ne donnent pas d'hydrates sulfhydrés.

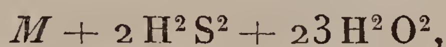
On remarque que tous les composés qui bouillent au-dessous de 110° environ, c'est-à-dire les plus volatils, donnent des hydrates sulfhydrés.

Cette propriété appartient même à quelques autres substances : ainsi le sulfure de carbone, le nitro-éthane, le nitrométhane donnent des cristaux analogues dans les mêmes circonstances.

D'autres composés volatils, qui sont cependant assez voisins des éthers que j'ai étudiés, tels que les carbures d'hydrogène, les alcools, les éthers sulfhydriques, ne fournissent pas d'hydrates sulfhydrés cristallisés.

Mais le caractère le plus saillant de ces combinaisons triples est l'identité complète de leur constitution et de leur cristallisation, et aussi la complication de leur formule.

Cette formule, que j'ai représentée précédemment par

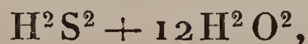


$$M + 2\,H^2S^2 + 23\,H^2O^2,$$

M pouvant être remplacé par 4^{vol} de vapeur d'un éther volatil, devrait peut-être s'écrire

$$\left\{\begin{array}{l} H^2S^2 + 12\,H^2O^2, \\ H^2S^2 + 11\,H^2O^2 + M, \end{array}\right.$$

l'éther remplaçant un volume égal de vapeur d'eau dans un hydrate d'hydrogène sulfuré



$$H^2S^2 + 12\,H^2O^2,$$

qui lui-même resterait accouplé à une autre molécule de ce même hydrate non modifié.

Il semble qu'on comprendrait mieux ainsi l'identité de forme cristalline des hydrates sulfhydrés, la similitude et la complication de leur composition chimique.

C'est dans le but de présenter cette explication hypothétique avec moins de réserve que j'avais entrepris et que

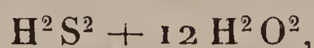
j'ai résumé dans un Chapitre préliminaire des expériences sur un hydrate d'hydrogène sulfuré.

Cet hydrate, d'après mes analyses, contiendrait un peu plus d'eau que n'en indique la formule



$$H^2S^2 + 12\,H^2O^2\,;$$

mais on a vu que, d'après les conditions mêmes de ces expériences, la substance analysée était toujours imprégnée d'un peu d'eau. Il n'est donc pas impossible que cet hydrate ait réellement pour formule



$$H^2S^2 + 12\,H^2O^2,$$

et qu'il soit vraiment le générateur des hydrates sulfhydrés.

La forme cristalline de cet hydrate, sa stabilité relativement grande, paraissent plaider en faveur de cette explication.

Quoi qu'il en soit, la parfaite homogénéité des cristaux d'hydrates sulfhydrés, la constance des résultats fournis par leur analyse, la faible valeur de leur tension de dissociation relativement à celle de l'hydrate simple, ne peuvent laisser aucun doute sur l'existence de ces combinaisons triples, qui constituent réellement une famille naturelle de composés définis.

CHAPITRE II.

DISSOCIATION DES HYDRATES SULFHYDRÉS.

En étudiant les propriétés générales des hydrates sulfhydrés, j'ai déjà insisté sur ce fait, que ces combinaisons se décomposent en vase ouvert, tandis qu'elles peuvent se conserver dans des tubes scellés, même à une température assez élevée.

Ces expériences prouvent qu'il n'y a pas de température déterminée où ces corps se forment et se décomposent, et

que leur stabilité dépend uniquement de la pression produite par les gaz dégagés : si cette pression est égale à la tension des vapeurs émises à cette température, l'hydrate sulfhydré persiste; si elle est inférieure, il se décompose jusqu'à ce qu'il y ait égalité, et que l'équilibre s'établisse.

La nécessité de refroidir les flacons où se produit le composé et d'entretenir un courant rapide d'hydrogène sulfuré s'explique de la même manière, parce que la tension des vapeurs émises diminue avec la température, et que dans ces conditions la différence entre cette tension et celle de l'hydrogène sulfuré est aussi grande que possible.

On est naturellement porté à rapprocher ces faits des phénomènes de dissociation et à penser qu'ils doivent obéir aux mêmes lois.

C'est ce que je me suis proposé d'établir dans la première partie de ce Chapitre, en recherchant si la tension des gaz dégagés est constante à une même température, et si elle croît régulièrement avec la température. En outre, je me suis assuré par des expériences directes que la composition des vapeurs est constante à une même température.

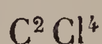
J'étudierai donc successivement :

1° Mesure des tensions de dissociation des hydrates sulfhydrés ;

2° Composition des vapeurs émises à chaque température.

I. — Mesure des tensions de dissociation des hydrates sulfhydrés.

Je me suis occupé des hydrates sulfhydrés formés par les composés suivants :

Série méthylique.	Série éthylique.
 C^2Cl^4	 C^4H^5Cl
 C^2HCl^3	 C^4H^5Br
 $C^2H^2Cl^2$	 C^4H^5I
 C^2H^3I	 C^4H^4Br, Br
 C^2BrCl^3	

Hydrate sulfhydré de tétrachlorure de carbone.

A propos de l'étude de la tension de dissociation de ce corps, je décrirai, pour ne plus y revenir, l'appareil qui m'a servi dans ce genre de recherches.

Il se compose d'un ballon en verre mince d'environ 200^{cc} à 300^{cc} de capacité, dont le col, long de $0^m,3$ et large de $0^m,015$, a été soudé par sa partie inférieure à un manomètre à air libre dont chaque branche a environ $0^m,70$ de longueur.

Cet appareil est tout à fait analogue à celui dont s'est servi M. Isambert dans ses recherches sur la dissociation de l'hydrate de chlore [1]; il fonctionne de la même manière.

Le manomètre étant complètement rempli de mercure, on introduit dans le réservoir de l'eau et du chlorure de carbone, et on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers les deux liquides refroidis dans de la glace.

Dès que les cristaux sont assez abondants, on remplit la partie supérieure de l'appareil d'hydrogène sulfuré pur, et on ferme le col à la lampe.

On a soin de conduire l'opération de manière qu'il reste toujours un excès d'eau et de chlorure de carbone liquide; de telle sorte que l'appareil se trouve dans les mêmes conditions que si l'on avait introduit l'hydrate sulfhydré parfaitement sec dans une chambre baromé-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 481.

trique, en présence d'un excès d'eau et de chlorure de carbone.

Aussi faut-il, dès que le col est fermé, faire écouler au moyen d'un siphon une certaine quantité de mercure, pour éviter qu'il remonte à l'intérieur du réservoir.

L'appareil est ensuite mis en observation dans une pièce assez vaste, où la température varie très lentement. Un viseur et une règle divisée permettent de faire les mesures avec une précision suffisante.

On a soin d'agiter l'appareil à plusieurs reprises, avant chaque détermination, pour détruire les croûtes cristallines qui se forment à la surface des liquides.

J'ai construit pour le chlorure de carbone deux appareils analogues, contenant des proportions bien différentes des trois composants; les résultats qu'ils ont fournis ont toujours été concordants, ce qui prouve que la tension observée dépend uniquement de la température.

Voici les résultats de quelques mesures :

Températures.	Tensions en millimètres de mercure.	
	Appareil n° 1.	Appareil n° 2.
+ 4°,6	179	180
6	193	193
7	»	216
7,5	222	»
7,6	226	»
8,5	242	»
8,6	273	»
8,9	283	»
10,3	296	»
11,5	342	»
12,4	369	373
14	453,6	448,2
14,1	453,6	447,2

Températures.	Tensions en millimètres de mercure.	
	Appareil n° 1.	Appareil n° 2.
14°,2	458,6	453,2
15	524,1	523,7
15,6	556,6	550,2
15,8	567,6	562,2
16,3	615,6	611,2
16,6	629,6	629,2
16,7	644,6	639,2
16,9	651,6	652,2
17	652,6	656,2
17,7	722,6	726,2
18,3	793,6	797,2
19,1	898,6	888,2
19,5	956,6	939,2
19,8	965,6	953,2
20,1	1010,6	990,2

On peut, à l'aide de ces observations, tracer par points la courbe des tensions de dissociation de ce corps.

De plus, en choisissant des mesures faites à des intervalles égaux de température, on voit que la courbe peut être représentée par la formule

$$\log \frac{f}{760} = \varphi = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t,$$

qui convient généralement aux phénomènes de ce genre. Les coefficients prennent alors les valeurs suivantes :

$$a = -1,73396,$$
$$b = +1,44100,$$
$$c = +0,00068,$$
$$\alpha = +1,04950,$$
$$\beta = -0,97352.$$

On remarque en outre que, pour $\varphi = 0$, on a

$$t = +17^\circ,98.$$

A cette température, la tension de dissociation devient égale à la pression atmosphérique.

Vers $+20^\circ$ la tension atteint 1000^{mm} environ, la courbe se relevant très rapidement; au contraire, à $+4^\circ,6$, elle devient inférieure à 200^{mm}, ce qui explique que vers 0° l'hydrate sulfhydré puisse être analysé avec une exactitude suffisante, et présente l'apparence d'une masse sèche.

Hydrate sulfhydré de chloroforme.

Appareil n° 1.		Appareil n° 2.	
Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
$+10^\circ,6$	376	$+8^\circ,5$	320
11	401	12	444
11,3	425	12,2	469
13,2	530,3	12,6	494
13,4	545,8	13,1	521
13,9	569,3	14	583,7
14,95	659,7	15,6	690,5
15,1	666,2	15,7	705,5
15,6	690,5	16	722
15,9	711,5	16	720,5
16	718	16,5	804
16,4	804	16,8	836
16,9	845,3	17,6	955,5

La courbe, à peu près parallèle à la précédente, pourrait se représenter par une formule analogue.

Hydrate sulfhydré de chlorure de méthylène.

Ce composé a été étudié de la même manière que les précédents, mais je n'ai construit qu'un appareil.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 5°,4	291	+ 12°,8	723
6	314	12,9	728
8	445,2	13	747,2
8,6	500	13,1	783
9	515	13,8	849
10	555	14	860
10,6	579	14,1	859
11	613,3	14,7	879
11,3	645	15,7	1016,5
11,4	659	16	1039,1
12,1	707		

Hydrate sulfhydré d'iodure de méthyle.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4°,6	249	+ 12°,1	574
5,4	278	12,8	598
6	293	13	629
8	393,2	13,1	662
8,6	455	13,8	724
9	451,2	14	730,4
10	493,3	14,1	749
10,6	507,5	15,7	843,5
11	534,2	15,9	856
11,4	544	16	863,3
12	564,3		

Hydrate sulfhydré de bromochloroforme.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4°,6	330	+ 12°,1	833
5,4	407	12,5	897
6	417	12,6	897
8	530,5	13,1	925
9	604,6	13,8	969
10	676,8	14	973,2
11,4	797	14,1	980

Hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4°,6	296	+ 12°,1	715
5,4	314	12,8	735
6	350	12,9	740
8	445	13	750,5
8,6	501	13,1	768
9	515,2	13,8	867
10	567,7	14	867,4
10,6	597	14,1	877
11	626,2	14,7	898
11,4	650	15,7	994,5
12	676	16	1034,2

Hydrate sulfhydré d'iodure d'éthyle.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4°,6	596	+ 10°	1035,5
5,4	649	11	1077,2
6	673	12,6	1152
8	895,3	13	1169
9	955,4		

Hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle bromé.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4°,6	852	+ 8°,5	1129
8	1015	9	1160

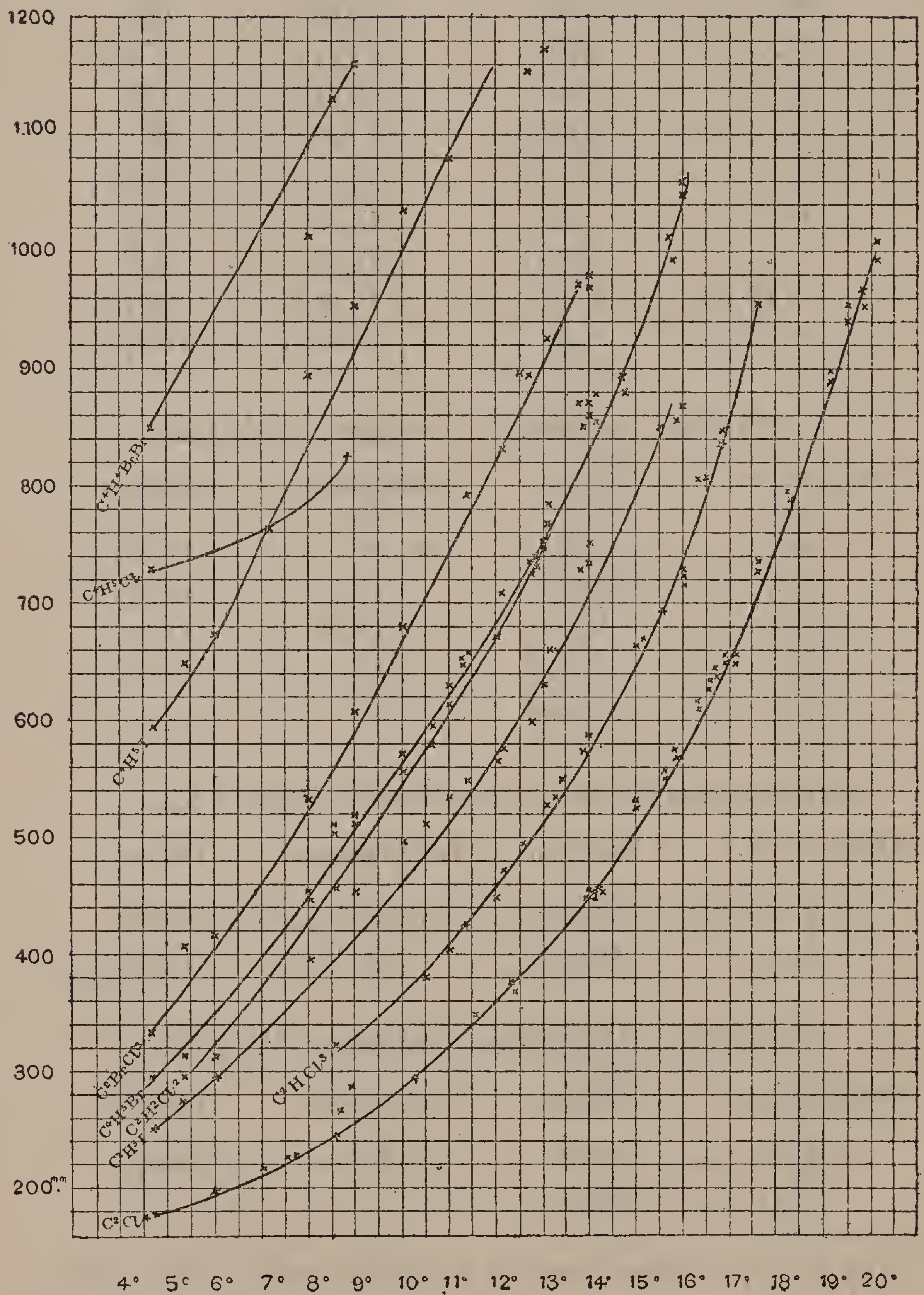
Hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
+ 4°,6	726	+ 8°,8	824
7,2	760		

On voit que, pour tous ces corps, la tension des gaz dé-

Fig. 4.

COURBE DES TENSIONS DE DISSOCIATION DES HYDRATES SULFHYDRÉS



gagés croît avec la température, et qu'elle varie beaucoup d'un composé à l'autre.

Toutefois, les résultats bruts de ces expériences ne nous indiquent rien sur la nature des gaz émis à chaque température par les cristaux dissociés.

Il était important de faire l'analyse de ces vapeurs, pour s'assurer que, lorsque la température conserve la même valeur, non seulement la tension ne change pas, mais que la composition des gaz dégagés reste constante.

Cette étude forme l'objet de la seconde Partie de ce Chapitre.

II. — Composition des vapeurs émises a chaque température.

Les hydrates sulfhydrés n'existant pas à l'état de vapeur, il ne peut y avoir dans le mélange gazeux que trois corps :

De l'eau;
De l'hydrogène sulfuré;
Du chloroforme.

La vapeur d'eau ne peut avoir dans le mélange qu'une tension très faible, égale au plus à sa tension maximum; on pourra donc, dans les calculs, en tenir compte avec une approximation suffisante, en retranchant de la tension observée la tension maximum de l'eau à la même température.

J'ai cherché à établir, par des mesures directes, qu'il existait à chaque température un rapport constant entre l'hydrogène sulfuré et la vapeur de chloroforme ou du corps équivalent, et à déterminer la valeur de ce rapport.

Dans ce but, et d'après les conseils de M. Troost, j'ai modifié l'appareil précédent de la manière suivante.

On soude, entre le ballon et le manomètre, un réservoir en verre de 60^{cc} à 100^{cc} terminé par deux robinets en verre.

Le manomètre et le réservoir étant remplis de mercure jusque au-dessus du robinet supérieur, on produit l'hydrate dans le ballon, et l'on ferme à la lampe.

Après avoir fait écouler du mercure, de manière que le réservoir soit plein de gaz, l'appareil est mis en observation.

Au bout de un ou deux jours, on note exactement la température et la tension [1], on ferme les deux robinets, on détache le réservoir, et l'on analyse les gaz. L'hydrogène sulfuré a été dosé par l'iode, et le chloroforme pesé à l'état de chlorure d'argent.

Dans une première série d'expériences, où j'opérais avec le chloroforme, j'ai obtenu :

Première expérience.

$t = +6^{\circ}$ (dosage de HS).

Le rapport entre le nombre d'équivalents d'hydrogène sulfuré et le nombre d'équivalents de chloroforme est égal à 12,40. Je désignerai, pour abréger, ce rapport par

$$\frac{HS}{C^2HCl^3}.$$

Deuxième expérience.

$t = +7^{\circ},7$ (dosage de HS).

$$\frac{HS}{C^2HCl^3} = 8,75.$$

Troisième expérience.

$t = +9^{\circ},9$ (dosage de HS).

$$\frac{HS}{C^2HCl^3} = 8,05.$$

---

(1) Cette tension a toujours été trouvée la même que celle qu'on déduirait de la courbe pour la température de l'expérience, à quelques millimètres près.

Quatrième expérience.

$t = +11^\circ,0$ (dosage de HS).

$$\frac{HS}{C^2HCl^3} = 7,9.$$

Cinquième expérience.

$t = +11^\circ,5$ (dosage de HS).

$$\frac{HS}{C^2HCl^3} = 5,85.$$

Sixième expérience.

$t = +13^\circ$ (dosage de C^2HCl^3).

$$\frac{HS}{C^2HCl^3} = 6,86.$$

Septième expérience.

$t = +13^\circ,1$ (dosage de HS).

$$\frac{HS}{C^2HCl^3} = 6,56.$$

Huitième expérience.

$t = +16^\circ,5$ (dosage de HS).

$$\frac{HS}{C^2HCl^3} = 9,3.$$

Neuvième expérience.

$t = +17^\circ$ (dosage de C^2HCl^3).

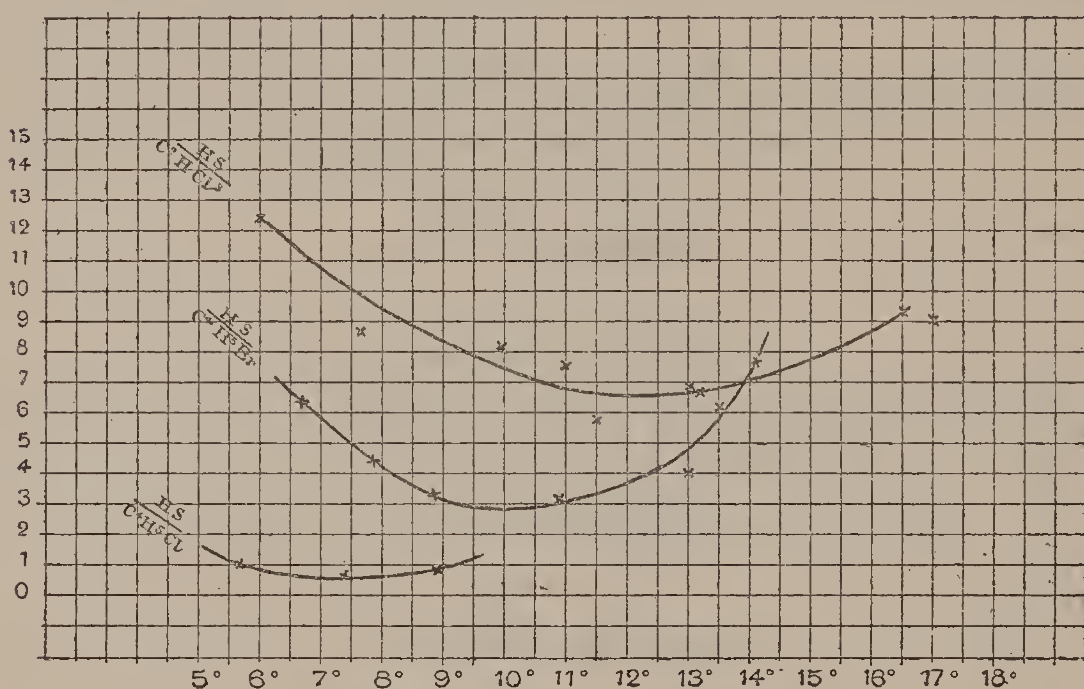
$$\frac{HS}{C^2HCl^3} = 9.$$

Les deux dosages de chloroforme que j'ai faits à $+13^\circ,1$ et à $+17^\circ$ prouvent que la vapeur de ce corps remplit seule avec l'hydrogène sulfuré toute la capacité du réservoir, et que la vapeur d'eau ne joue dans le phénomène

qu'un rôle secondaire; en effet, le rapport $\frac{HS}{C^2HCl^3}$ déduit de ces deux expériences est 6,86 et 9, tandis que deux dosages d'hydrogène sulfuré donnent à des températures très voisines, $+13^\circ$ et $+16^\circ,5$, les valeurs presque identiques 6,56 et 9,3.

En outre, l'examen des résultats obtenus et de la courbe (*fig.* 5) qui les résume donne lieu à plusieurs observations.

Fig. 5.



On remarque d'abord que le rapport $\frac{HS}{C^2HCl^3}$ est toujours supérieur à 4. Or, la formule de l'hydrate sulfhydré étant $C^2HCl^3 + 2H^2S^2 + 23H^2O^2$, ce rapport est égal à 4 dans le composé sec. Il en résulte que, si l'on pouvait introduire l'hydrate sulfhydré dans une chambre barométrique, sans excès d'eau et de chloroforme, aussitôt qu'une faible portion se serait dissociée, il resterait une petite quantité de chloroforme et beaucoup d'eau liquides, et le reste de l'hydrate se trouverait dans les mêmes conditions que dans les expériences précédentes.

Cette remarque est importante, parce qu'il est impossible

d'opérer dans le vide sur un hydrate sulfhydré parfaitement sec, et qu'on ne pouvait prévoir *a priori* que la marche du phénomène serait la même en présence d'un excès d'eau et d'un excès de chloroforme. On verra plus loin que, pour les hydrates sulfhydrés très instables, les résultats peuvent être tout à fait différents.

Mais une autre conséquence se dégage de ces expériences :

A la température de $+6°$, on trouve que le mélange gazeux ne contient pas la moitié du volume de vapeur de chloroforme qu'il pourrait contenir, si l'hydrogène sulfuré en était saturé.

A $+13°,1$, l'hydrogène sulfuré est saturé de cette vapeur; il en est de même à $+16°,5$.

Donc, à mesure que la température s'élève, la tension du chloroforme augmente dans le mélange; à $+13°$ environ, elle devient égale à sa tension maximum, et, à partir de cette température, elle conserve cette valeur maximum.

Il est remarquable que cette température de $+13°$ soit précisément celle où le rapport $\frac{HS}{C^2HCl^3}$ passe par un minimum; cette coïncidence se produit parce que la tension de vapeur du chloroforme croît moins vite que la tension de dissociation de son hydrate sulfhydré, de sorte que, à partir de cette température, $+13°$, où la tension maximum est atteinte, l'hydrogène sulfuré augmente proportionnellement plus dans le mélange que la vapeur de chloroforme.

Outre ces conséquences théoriques, on peut encore tirer de ces faits quelques conclusions pratiques :

1° Dans les analyses que j'ai faites des divers hydrates sulfhydrés, en les laissant se décomposer dans un tube gradué, on peut avoir un dosage approximatif de l'hydrogène sulfuré en recueillant le gaz qui se dégage et en le supposant saturé des vapeurs du liquide volatil; il faut seulement que la température soit assez élevée (supérieure à $+13°$ pour le chloroforme).

2° Dans ces mêmes analyses, on ne peut doser exactement le corps éthéré, qui est entraîné en quantité notable avec l'hydrogène sulfuré.

3° Dans ces mêmes analyses, on peut mesurer le volume de l'eau avec assez de précision, ce liquide ne se volatilisant que dans la proportion de $\frac{1}{250}$ environ.

En répétant les mêmes expériences avec le bromure d'éthyle, j'ai obtenu des résultats analogues; toutefois je n'ai fait que des dosages d'hydrogène sulfuré :

Première expérience.

$$t = +6^\circ,7.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Br} = 6,5.$$

Deuxième expérience.

$$t = +7^\circ,9.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Br} = 4,4.$$

Troisième expérience.

$$t = +8^\circ,8.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Br} = 3,3.$$

Quatrième expérience.

$$t = +10^\circ,8.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Br} = 3,05.$$

Cinquième expérience.

$$t = +13^\circ.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Br} = 4,06.$$

Sixième expérience.

$$t = +13^{\circ},4.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Br} = 6,2.$$

Septième expérience.

$$t = +14^{\circ},1.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Br} = 7,6.$$

La courbe qui résume ces résultats a une forme analogue à la précédente, et donne lieu aux mêmes remarques. Cependant, on voit que le minimum par lequel passe le rapport $\frac{HS}{C^4H^5Br}$ est égal à 3 et correspond à la température de $+10^{\circ}$. Il en résulte qu'à partir de la température $+8^{\circ},5$ environ, où ce rapport devient plus petit que 4, jusqu'à $+12^{\circ},5$, où il est de nouveau plus grand que 4, le mélange gazeux contient plus de bromure d'éthyle qu'il n'y en a dans les cristaux eux-mêmes. Dans cet intervalle de température, les tensions de dissociation n'ont donc pas la même valeur suivant qu'on opère avec une matière sèche se décomposant dans le vide, ou avec une substance qui se détruit en présence d'un excès d'eau et d'un excès de bromure d'éthyle.

Les quelques expériences que j'ai faites avec l'hydrate sulfhydré de chlorure d'éthyle ont donné :

Première expérience.

$$t = +5^{\circ},6.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Cl} = 1.$$

Deuxième expérience.

$$t = +7°,3.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Cl} = \frac{1}{2}.$$

Troisième expérience.

$$t = +8°,8.$$

$$\frac{HS}{C^4H^5Cl} = \frac{1}{1,2}.$$

Ici encore on remarque un minimum égal à $\frac{1}{2}$ à $+7°,3$; on voit en outre que le rapport $\frac{HS}{C^4H^5Cl}$ est bien inférieur à 4, ce qui permet de faire la même remarque que précédemment.

En résumé, il est établi que la tension des gaz dégagés varie régulièrement avec la température, et ne dépend que d'elle; que cette tension est due à un mélange d'hydrogène sulfuré et de vapeur du corps éthéré; que ce mélange a une composition constante pour chaque température. Enfin, bien que l'expérience directe soit irréalisable, on peut prévoir ce qui se passerait si, au lieu d'introduire dans les appareils un composé en partie décomposé en présence d'un excès des deux liquides, on examinait la dissociation de ce corps dans le vide; les tensions auraient les mêmes valeurs pour l'hydrate sulfuré de chloroforme, mais, pour d'autres hydrates plus instables, elles pourraient en avoir d'autres pendant un certain intervalle de températures.

CHAPITRE III.

CHALEUR DE FORMATION DES HYDRATES SULFHYDRÉS.

On a vu précédemment que, lorsqu'on produit les hydrates sulfhydrés, il se dégage une notable quantité de cha-

leur. J'ai cherché à la mesurer par les procédés ordinaires de la Thermochimie.

La plupart de ces déterminations ont porté sur l'hydrate sulfhydré de chloroforme. Elles ont été faites par trois procédés différents.

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

On verse un volume connu de chloroforme dans un vase renfermant de l'eau, les deux liquides étant saturés d'hydrogène sulfuré. En agitant, la température s'élève à mesure que la combinaison s'effectue.

Je décrirai brièvement :

A, les instruments que j'ai employés;
B, le procédé opératoire;
C, le calcul de la chaleur dégagée;
D, les résultats obtenus.

A. — Instruments.

Je me suis servi d'un calorimètre de M. Berthelot, en remplaçant l'enceinte argentée par un vase en verre mince, recouvert d'une feuille d'étain, le ballon calorimétrique contenant de $0^{lit},5$ à 1^{lit}.

Ce ballon porte un thermomètre dont la tige est fixée à son col par un bouchon en liège très léger. Un autre thermomètre indique la température de l'air entre le ballon et l'enceinte feutrée; enfin un troisième thermomètre donne la température du chloroforme contenu dans une enceinte spéciale. Ces trois thermomètres, construits par M. Baudin, marquent le $\frac{1}{50}$ de degré, de -1° à $+6^\circ$; ils ont été soigneusement vérifiés.

La température de l'air extérieur doit être voisine de 0°.

B. — Mode opératoire.

On verse un volume déterminé (250^{cc} ou 500^{cc}) d'une

dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré dans la fiole calorimétrique que l'on place dans l'enceinte. Après une heure environ, lorsque les trois thermomètres indiquent des températures peu différentes, on prend, avec une pipette, quelques décigrammes de chloroforme, qu'on introduit dans l'eau; on bouche aussitôt, et l'on agite le ballon en le saisissant par le col avec une pince en bois. Lorsque la température, qui, au début, s'élève rapidement, reste stationnaire, on note la température finale.

C. — Calculs.

Soient

V le volume de l'eau sulfurée employée : sa valeur en eau est V;

v le volume du chloroforme : sa valeur en eau est

$$v.1,525.0,234;$$

M la masse en eau du ballon;

m la masse en eau de la portion du thermomètre immergée.

Soient

t la température initiale de l'eau;

t' celle du chloroforme;

T' la température finale.

La température moyenne initiale sera

$$\frac{V.t+v.1,525.0,234.t'}{V+v.1,525.0,234}=T;$$

la quantité de chaleur dégagée sera

$$C=(V+v.1,525.0,234+M+m)(T'-T)$$

en petites calories, et

$$\frac{C}{1000}$$

en grandes calories.

Ce nombre correspondant à la combinaison d'un poids de chloroforme égal à

$$v.1,525,$$

la chaleur dégagée par la formation de 1éq en grammes de la substance sera

$$\frac{\frac{C}{1000}.119,5}{v.1,525}$$

D. — Résultats.

Première expérience.

$$V = 500^{cc}, \quad v = 0^{cc},44,$$
$$T = +2^{o},59, \quad T' = +3^{o},00,$$
$$M = 13,768, \quad m = 1,544;$$

on trouve

$$+37^{Cal},92$$

pour 1éq en grammes.

Deuxième expérience.

$$V = 500^{cc}, \quad v = 0^{cc},44,$$
$$T = +3^{o},09, \quad T' = +3^{o},51,$$
$$M = 15,735, \quad m = 1,544.$$

Le calcul donne

$$+38^{Cal},99$$

pour 1éq en grammes.

La moyenne donnerait + 38,5 environ.

Si l'on veut exprimer la chaleur de formation de cet hydrate sulfhydré en partant de l'hydrogène sulfuré gazeux, de l'eau et du chloroforme liquides, il suffira d'ajouter à 38,5 la quantité de chaleur dégagée par $2H^2S^2$ en se dissolvant dans l'eau, soit $9^{Cal},5$. On trouve alors

$$+48^{Cal}$$

pour 1éq.

DEUXIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Dans deux autres déterminations, je me suis servi du chloroforme comme liquide calorimétrique.

On versait un peu d'eau dans le vase calorimétrique contenant le chloroforme saturé d'hydrogène sulfuré.

V étant le volume du chloroforme, v le volume de l'eau employée, on a

$$C = (V.1,525.0,234 + v + M + m)(T' - T)$$

et, pour $1^{\text{éq}}$ en grammes, en grandes calories,

$$\frac{\frac{C}{1000}.414}{v}.$$

Première expérience.

$$V = 500^{cc}, \qquad v = 0^{cc},942,$$
$$T = +2^{\circ},047, \quad T' = +2^{\circ},48,$$
$$M = 15,735, \qquad m = 1,544.$$

On trouve

$$+37^{\text{Cal}},42$$

pour $1^{\text{éq}}$ en grammes.

Deuxième expérience.

$$V = 250^{cc}, \qquad v = 1,942,$$
$$T = +1^{\circ},95, \qquad T' = +3^{\circ},60,$$
$$M = 11,2738, \quad m = 1,544.$$

Le calcul donne

$$+36^{\text{Cal}},57.$$

TROISIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES.

Enfin j'ai cherché à déterminer la quantité de chaleur absorbée par la décomposition de l'hydrate sulfhydré.

Dans ce but, j'ai décomposé une petite quantité de ce corps par un excès d'une dissolution étendue de potasse [1] contenue dans le vase calorimétrique.

Pour évaluer la quantité de matière introduite, on ajoute à la liqueur de l'arsénite de soude, et l'on pèse le sulfure d'arsenic, ou bien on cherche l'excès d'arsénite de soude employé au moyen d'une liqueur iodée.

On connaît d'ailleurs la chaleur de formation du sulfure de potassium, la chaleur spécifique et la densité de la dissolution de potasse, et la différence de température observée; ce sont les seuls éléments nécessaires pour le calcul.

J'ai trouvé par ce procédé :

Première expérience.

Matière............. $0^{gr},352$

$$T' - T = -0,114.$$

Le calcul donne

$$-38^{Cal},46$$

pour la décomposition de $1^{éq}$.

Deuxième expérience.

Matière............. $0^{gr},380$

$$T' - T = -0,205,$$

soit

$$-36^{Cal},35,$$

pour $1^{éq}$ en grammes.

En prenant la moyenne des résultats précédents, on peut dire que la chaleur de formation de ce composé est d'envi-

---

(1) La concentration de cette dissolution de potasse doit être calculée de façon qu'elle n'agisse pas sur le chloroforme isolé, pendant le temps que dure l'expérience.

ron $+37^{Cal},5$ pour $1^{éq}$ en grammes et à une température voisine de 0°, en partant de l'eau et du chloroforme liquides et de l'hydrogène sulfuré dissous. Si l'on part des deux premiers corps liquides et de l'hydrogène sulfuré gazeux, on trouve $+47^{Cal}$.

Ce nombre peut paraître considérable pour des composés aussi instables, qui sont certainement unis par des affinités très faibles. Mais on remarque tout d'abord que l'équivalent représente $601^{gr},5$ pour l'hydrate sulfhydré de chloroforme. En outre, il contient 414^{gr} d'eau qui, pour se solifidier, dégageraient environ 32^{Cal}; $119^{gr},5$ de chloroforme et 68^{gr} d'hydrogène sulfuré qui dégageraient aussi une petite quantité de chaleur pour prendre séparément l'état solide; de telle sorte que le nombre 38^{Cal} doit surpasser très peu la somme de ces trois effets, et l'on peut dire que le dégagement de chaleur observé est dû surtout au changement d'état physique qui accompagne la combinaison.

Les résultats précédents ne sont pas aussi concordants que la plupart des nombres obtenus dans les recherches thermiques ordinaires, mais on ne doit pas oublier que le composé est toujours en partie décomposé même à 0°, ce qui entraîne des erreurs inévitables; en outre, dans les deux dernières expériences, il y a une incertitude de quelques millièmes de degré dans le calcul de la température initiale, parce qu'on ne connaît pas exactement la température du composé, et qu'on ne peut évaluer sa chaleur spécifique.

Expérience faite avec le bromure d'éthyle.

J'ai fait une seule détermination avec cet éther. On a versé une petite quantité d'eau dans un volume connu de ce composé saturé d'hydrogène sulfuré et placé dans le calorimètre :

$V = 250^{cc}$, $v = 1^{gr},942$,
$T = +0^{\circ},61$, $T' = +2^{\circ},48$,
$M = 10,505$, $m = 1544$.

Le calcul donne

$$+37^{\text{Cal}},08$$

pour $1^{\text{éq}}$ en grammes, ou

$$+46,5$$

en partant de l'eau et du bromure d'éthyle liquides, et de l'hydrogène sulfuré gazeux.

Il résulterait de cette dernière expérience que la chaleur de formation de ces hydrates varie très peu de l'un à l'autre.

CHAPITRE IV.

HYDRATES SÉLÉNHYDRÉS.

La facilité avec laquelle les différents éthers se substituent dans la molécule complexe des hydrates sulfhydrés, sans en modifier les propriétés principales, devait faire supposer que les hydrogènes sélénié et telluré pourraient remplacer l'hydrogène sulfuré, et former des composés analogues.

Déjà en 1852, M. Loir (1) annonçait que l'hydrogène sélénié donnait avec l'eau et le chloroforme des cristaux semblables à ceux que fournit l'hydrogène sulfuré dans les mêmes circonstances.

J'ai pu en effet préparer quelques hydrates sélénhydrés, et constater leurs principales propriétés.

L'appareil de préparation de ces corps est tout à fait semblable à celui que j'ai décrit pour les hydrates sulfhydrés, seulement les flacons sont plus petits.

Les composés suivants ont donné des hydrates sélénhydrés :

C^2Cl^4	C^4H^5I
C^2HCl^3	$C^4H^4Cl^2$
C^2H^3Br	C^6H^7Br (iso)
C^2H^3I	C^8H^9Cl (iso)
C^4H^5Cl	C^2S^4
C^4H^5Br	

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIV, p. 549.

Avec la plupart d'entre eux, les cristaux se sont formés très rapidement ; toutefois, avec l'iodure d'éthyle et la liqueur des Hollandais, il a fallu agiter le contenu du flacon à plusieurs reprises et prolonger l'action du gaz sélénié.

Un certain nombre d'éthers, tels que les chlorure et bromure d'allyle, les chlorure et bromure d'isopropyle, qui fournissent des hydrates sulfhydrés, n'ont pas donné d'hydrate sélénhydré ; peut-être eût-il fallu prolonger davantage l'action de l'hydrogène sélénié.

Enfin, les éthers dont le point d'ébullition dépasse 110° ou 115°, et qui ne fournissent pas d'hydrate sulfhydré, n'ont pas donné d'hydrate sélénhydré.

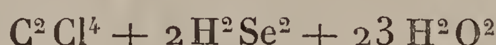
Les cristaux sont incolores au moment où ils se forment ; peu à peu, au contact de l'air, il se dépose du sélénium rouge.

Les difficultés de préparation de l'hydrogène sélénié, et aussi l'altération rapide des cristaux au contact de l'air, ne m'ont pas permis d'en préparer de grandes quantités. J'ai cependant fait un dosage d'eau dans l'hydrate sélénhydré de chlorure de carbone :

Matière.............	0gr,938
HO.................	0gr,550

soit, pour 100, 58,6.

La formule



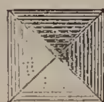
$$C^2Cl^4 + 2H^2Se^2 + 23H^2O^2$$

exigerait

HO pour 100........	56,7

Les cristaux de ce composé se subliment dans les fla-

Fig. 6.





cons producteurs en présentant quelquefois des formes oc-

taédriques assez nettes. J'ai pu les observer au microscope avec un grossissement d'environ 20 diamètres ; ce sont, soit des octaèdres réguliers, soit des cubo-octaèdres.

Ces combinaisons présentent donc les plus grandes analogies avec les hydrates sulfhydrés.

CONCLUSION.

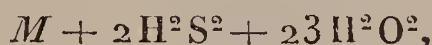
Les résultats principaux de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante :

J'ai fait connaître, dans un Chapitre préliminaire, quelques-unes des propriétés de l'hydrate d'hydrogène sulfuré signalé en 1840 par Woehler. Ce composé a une formule voisine de



$$H^2S^2 + 12H^2O^2.$$

Dans le Chapitre I, je décris le mode de formation et les propriétés principales d'un grand nombre d'hydrates sulfhydrés fournis par les éthers simples de la série grasse et leurs dérivés chlorés, bromés ou iodés. Ils cristallisent tous dans le système cubique, et répondent à la même formule générale



$$M + 2H^2S^2 + 23H^2O^2,$$

que l'on devrait peut-être écrire

$$\left\{ \begin{array}{l} H^2S^2 + 12H^2O^2, \\ H^2S^2 + 11H^2O^2 + M, \end{array} \right.$$

pour mieux indiquer le rapport qui paraît exister entre ces composés et l'hydrate d'hydrogène sulfuré.

J'ai pu former ces hydrates sulfhydrés avec les substances suivantes :

Chlorure de méthyle,
Chlorure de méthylène,
Chloroforme,

Tétrachlorure de carbone,
Bromure de méthyle,
Bromure de méthylène,
Iodure de méthyle,
Bromochloroforme,
Chloropicrine,
Chlorure d'éthyle,
Chlorure d'éthyle monochloré,
Chlorure d'éthyle bichloré,
Chlorure d'éthyle trichloré,
Bichlorure d'éthylène,
Éthylène monochloré,
Éthylène bichloré,
Éthylène trichloré,
Bromure d'éthyle,
Bromure d'éthyle monobromé,
Éthylène monobromé,
Éthylène bibromé,
Iodure d'éthyle,
Éthylène monoiodé,
Chlorure de propyle,
Bromure de propyle,
Bromure d'isopropyle,
Chlorure d'allyle,
Bromure d'allyle,
Chlorure d'isobutyle,
Bromure d'isobutyle.

Dans le Chapitre II, j'ai étudié la dissociation de ces corps; les résultats de ces recherches prouvent que la tension de dissociation est constante pour une même température, ainsi que la composition des vapeurs émises, et que cette tension croît régulièrement avec la température.

La valeur considérable de ces tensions, pour un grand nombre d'entre eux, explique les difficultés que présentent leur étude et particulièrement leur analyse.

Dans le Chapitre III, j'ai indiqué la chaleur de for-

mation de ces hydrates. L'état de dissociation dans lequel ils se trouvent ne m'a pas permis de donner à ces déterminations toute la précision désirable; néanmoins, les nombres qui en résultent prouvent que la quantité de chaleur produite est assez considérable, mais qu'elle est due surtout au changement d'état de l'eau qui entre dans le composé. On voit en outre que la chaleur de formation de l'hydrate sulfhydré de bromure d'éthyle est à peu près la même que celle de la combinaison produite par le chloroforme.

Enfin, dans le Chapitre IV, j'indique la formation des hydrates sélénhydrés. Bien que je n'aie pu en préparer de grandes quantités, ils paraissent avoir une constitution tout à fait analogue à celle des hydrates sulfhydrés.

ÉTUDE CHIMIQUE DES GLOBULAIRES;

Par MM. HECKEL et SCHLAGDENHAUFFEN.

I. — HISTORIQUE.

L'étude de la globulaire (*Globularia alypum*) a fixé l'attention des chimistes à plusieurs reprises.

M. Walz, le premier, en 1857, y a décelé un glucoside nouveau, la globularine, un acide tannique spécial, l'acide globularitannique, une huile essentielle, des corps gras, de la chlorophylle et des matières salines. Le procédé de l'auteur pour obtenir la globularine consistait à faire bouillir le produit de la décoction des feuilles par l'eau avec de l'oxyde de plomb; on fixait de la sorte le principe tannique, tandis que la matière amère, la globularine, restait en solution. Celle-ci, convenablement préparée, soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, se

dédoublait en glucose et en deux dérivés dont un, la globularétine, était soluble dans l'éther et l'alcool et l'autre, la paraglobularétine, n'était soluble que dans l'alcool. Le chimiste allemand a obtenu en outre un troisième corps nouveau, la globularésine, qui reste mélangé à la globularine lors de sa préparation et qui peut en être séparé à l'aide de l'éther.

Il y a six ans, un pharmacien de Marseille s'est occupé également de l'étude de la *Globularia alypum,* mais en commettant des erreurs que nous ne relèverons pas : l'auteur s'est appliqué surtout à extraire la globularine à l'aide de la dialyse et à faire la séparation des principes cristallisables contenus dans la plante.

En reprenant d'une part le travail de Walz et en essayant, d'autre part, de préparer la globularine, d'après les indications de M. Jacquème, pharmacien de Marseille, nous avons reconnu que nos résultats n'étaient pas entièrement d'accord avec ceux de nos prédécesseurs. Il nous a semblé qu'il ne serait pas sans intérêt de refaire l'étude chimique de cette plante si répandue sur le littoral méditerranéen et généralement connue sous le nom de *séné de la Provence,* en raison de ses propriétés thérapeutiques.

Jusqu'à présent on ne s'était pas occupé, à notre connaissance du moins, de la *Globularia vulgaris,* qui a fixé aussi notre attention.

II. — NOUVELLES RECHERCHES CHIMIQUES.

A. — Globularia alypum.

1. *Feuilles.*

Au lieu de traiter les feuilles en premier lieu par l'eau, comme l'avait fait M. Walz, nous les avons soumises à l'action de divers véhicules capables d'entraîner les corps gras, la cire, la résine, etc., pour arriver finalement à isoler, autant que possible, les principes qui, sans être so-

lubles dans l'eau, peuvent y être entraînés par d'autres plus facilement solubles.

a. Le sulfure de carbone enlève 2,85 pour 100 du poids des feuilles. Le résidu consiste principalement en corps gras, cire et chlorophylle.

b. L'éther à chaud dissout à peu près le même poids de substances, soit 2,438 pour 100, formé de matières colorantes, d'un peu de tannin, de globularine et d'un acide organique particulier sur lequel nous aurons à revenir, ainsi que d'une grande proportion de chlorophylle.

c. En traitant les feuilles ainsi épuisées par ces deux premiers véhicules, dans un appareil à déplacement continu, à l'aide du chloroforme à chaud, nous obtenons 11,365 pour 100 d'un mélange de matières colorantes, de tannin, de globularine et du même acide organique déjà extrait par l'éther.

1. *Acide cinnamique*. — Nous dissolvons l'extrait dans une solution étendue de potasse caustique et nous décolorons au noir animal. La solution est additionnée ensuite d'acide chlorhydrique étendu qui fait naître un précipité cristallin et que l'on arrive à obtenir d'un blanc de neige, après trois ou quatre opérations successives. On l'exprime entre des doubles de papier buvard et on le reprend par l'alcool bouillant. On obtient de la sorte des cristaux d'une netteté parfaite.

Ces cristaux se volatilisent dans un tube à essai, les vapeurs se condensent à la partie refroidie du tube et fournissent une auréole blanche. Croyant avoir affaire à de l'acide benzoïque, nous avons chauffé la substance avec de la chaux en excès, dans le but d'obtenir de la benzine; mais le produit de la distillation, chauffé avec de l'acide azotique, n'a pas fourni trace de nitrobenzine et partant pas d'aniline, si facilement reconnaissable à l'aide des hypochlorites.

La détermination des points de fusion (132°) et d'ébulli-

tion (293°) de notre acide nous a permis d'en soupçonner la nature. En dissolvant l'acide dans la potasse en excès, en ajoutant un cristal d'hypermanganate et en chauffant modérément, on obtient un dégagement d'hydrure de benzoyle. De l'ensemble de ces caractères, il était permis de penser à la présence de l'acide cinnamique.

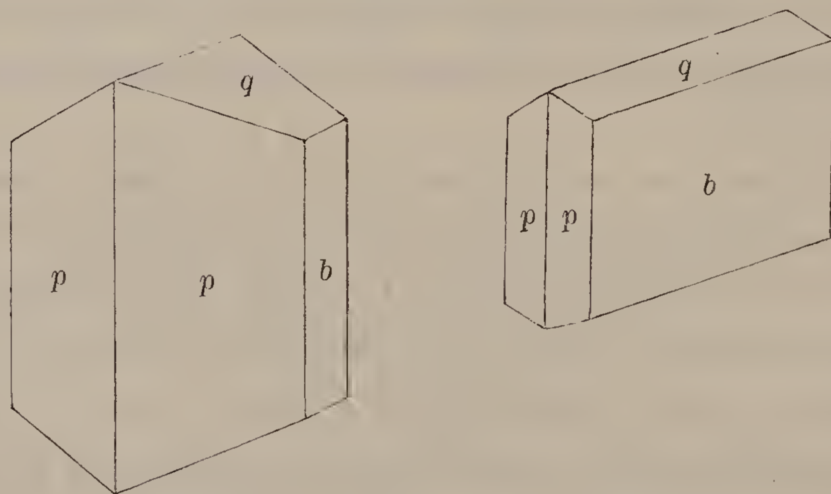
Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate ou de bioxyde de plomb, l'acide en question fournit un dégagement d'essence d'amandes amères.

Enfin l'examen cristallographique nous démontre que les cristaux appartiennent au système monoclinique. La mesure des angles fournit :

p.q	{ 107°.23′ / 107.26 }
q.b	130.30
p.p	98.18
q.q	145.25

Ces mesures coïncident entièrement avec celles que Rammelsberg indique pour l'acide cinnamique extrait du baume du Pérou. Pour acquérir la certitude absolue au

Fig. 1.



sujet de la nature de notre composé, il nous fallait les preuves fournies par l'analyse élémentaire. Celle-ci nous donna les résultats suivants.

	I.	II.	
Matière employée	0,180	0,305	Théorie.
CO^2.....	0,468	0,787	»
H^2O.....	0,098	0,166	»
C........	70,85	70,67	70,49
H........	6,09	6,11	6,07
O........	23,21	23,19	23,44

Comme ces nombres s'accordent avec ceux que fournit le calcul de la formule $C^9H^8O^2$, nous en concluons que l'acide contenu dans les feuilles de la globulaire est de l'acide cinnamique. Ce résultat nous paraît digne de fixer l'attention, puisque cet acide n'a été trouvé jusqu'ici que dans le styrax et les baumes du Pérou et de Tolu.

L'acide cinnamique se trouve dans la plante à l'état libre, mais surtout à l'état de sel alcalin, potasse et soude. Pour connaître la quantité de cet acide combiné à la potasse, nous prenons un volume donné de solution provenant de l'extrait chloroformique; nous en extrayons l'acide par précipitation et nous dosons le chloroplatinate de potassium provenant de l'incinération d'une égale quantité d'extrait. L'expérience nous fournit :

	I.	II.
Poids de chloroplatinate......	0,0157	0,0204
Poids de l'acide cinnamique....	0,0111	0,0167

En admettant comme exacts les poids d'acide cinnamique trouvés dans nos deux essais, il faudrait que les poids théoriques des chloroplatinates fussent :

Pour le premier cas...	0,01837
Pour le second cas.....	0,0274

Or, les quantités trouvées étant de beaucoup inférieures à celles que donne le calcul, il s'ensuit que l'acide cinnamique ne doit pas exister uniquement à l'état de cinnamate de potassium, mais encore à l'état de sel de sodium.

Cette assertion se justifie d'ailleurs, comme nous le verrons plus loin, par l'examen de la nature et de la composition des cendres.

2. *Globularine.*— L'extrait chloroformique dont il a été question plus haut est très amer; il est soluble en partie dans l'eau, et cette solution précipite abondamment par l'acétate neutre et l'acétate basique de plomb.

Les précipités sont constitués en grande partie par de la matière colorante et du tannin; la solution filtrée, débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, renferme le principe amer de la plante. La substance extraite de cette façon constitue la globularine de Walz.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme.

La réaction est franchement acide au papier réactif.

Elle est incristallisable.

Elle est précipitée de ses solutions aqueuses par l'iode, le brome et le tannin; c'est à l'aide de ce réactif que Walz a préparé la globularine pour la première fois.

Elle n'est pas précipitée par les dissolutions métalliques.

Elle est susceptible d'être dédoublée en glucose et en un principe résineux sous l'influence des acides minéraux : elle constitue donc un glucoside.

Elle se décompose lentement au contact des acides faibles, brunit d'abord et finit par se charbonner.

L'analyse élémentaire nous donne les résultats suivants et nous permet de fixer la composition de ce corps :

	I.	I
Matière employée....	0,195	0,241
CO^2.............	0,399	0,4931
H^2O..	0,1065	0,1317
C...............	55,725	55,935
H..............	6,034	6,005
O..............	38,241	38,060

Ces nombres conduisent à la formule $C^{15}H^{20}O^{8}$, qui exigerait théoriquement

C....................	55,808
H....................	6,074
O....................	38,118

Le dédoublement de la globularine nous fournit, outre la glycose, un composé résineux auquel nous proposons de conserver le nom de *globularétine,* mais qui diffère par ses propriétés physiques et par sa composition élémentaire du composé décrit par Walz.

L'analyse de ce produit de dédoublement nous fournit les résultats suivants :

	I.	II.
Matière employée......	0,220	0,272
CO^2...............	0,670	0,829
H^2O.............	0,0908	0,1123
C..............	83,107	83,126
H...............	4,672	4,604
O...............	12,221	12,270

Nous choisirons donc, pour la composition de la globularétine, la formule



$$C^{9}H^{6}O.$$

L'action de la potasse sur la globularétine est digne de remarque. Le principe résineux se dissout complètement dans l'alcali et se précipite de nouveau sous forme floconneuse, après addition d'un acide étendu. Mais quand on fait bouillir la solution alcaline et qu'on ajoute de l'acide, après avoir laissé préalablement refroidir la solution, il se produit un précipité cristallin qui n'est autre chose que de l'acide cinnamique.

De plus, quand à la solution alcaline bouillante ou chaude on ajoute un fragment d'hypermanganate de potasse, il se développe une odeur d'essence d'amandes amères. Cette réaction s'explique en admettant que la globu-

larétine fixe les éléments de l'eau $C^9H^6O + H^2O = C^9H^8O^2$ et qu'ensuite l'acide cinnamique naissant se dédouble dans le milieu oxydant, en formant de l'hydrure de benzoïle.

La facilité avec laquelle s'effectue cette réaction nous a suggéré l'idée de rechercher si la globularine elle-même ne fournirait pas directement de l'hydrure de benzoïle, en la faisant bouillir avec de la potasse et de l'hypermanganate. Nos prévisions se sont réalisées.

Pour expliquer cette transformation, il faut admettre que le premier effet de la potasse est un dédoublement analogue à celui que produisent les acides dilués et que, plus tard, la globularétine se transforme en acide cinnamique qui fournit à son tour l'hydrure de benzoyle.

L'action directe d'un milieu oxydant alcalin ou acide produit d'ailleurs la même transformation. Qu'on distille, par exemple, les feuilles de globulaire avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse ou bien avec de la potasse et de l'hypermanganate, et l'on constatera dans le récipient la présence d'une certaine quantité d'hydrure de benzoïle.

Le dosage de la glycose a été effectué à l'aide de la liqueur de Bareswil. L'expérience indique que la globularétine diffère de la globularine par 1^{mol} de glucose et 1^{mol} d'eau, d'après l'équation



$$C^{15}H^{20}O^8 - H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O.$$

Ce ne sont donc point deux dérivés, comme l'indiquait Walz, qui constituent les produits de dédoublement de la globularine. L'auteur était arrivé aux résultats indiqués plus haut parce qu'il avait laissé réagir trop longtemps l'acide sulfurique dilué sur la matière première, d'où il devait résulter nécessairement des produits d'altération.

Après avoir desséché les feuilles provenant de l'opération chloroformique, nous les avons soumises à l'action de l'alcool bouillant. Nous avons évaporé la solution à consistance d'extrait. Celui-ci a été repris par l'eau, puis traité par

l'acétate triplombique; il en est résulté un précipité B et une solution A.

3. *Mannite.* — La solution A, débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, renferme, entre autres, de la mannite. Cette substance a été caractérisée d'une manière excessivement nette à l'aide d'un grand nombre de réactions.

Elle ne dévie pas le plan de polarisation; sa saveur est légèrement sucrée.

Elle se dépose contre les parois des vases sous forme de cristaux aiguillés soyeux.

Elle réduit à l'ébullition les sels d'argent et les sels d'or.

Elle ne se colore pas en présence de la potasse bouillante.

Ses cristaux desséchés fondent à 165°; chauffée au delà de ce point, la substance se décompose en fournissant des vapeurs empyreumatiques.

Traitée par l'acide azotique, elle se dissout et fournit de l'acide oxalique.

M. Walz n'était jamais arrivé à obtenir la mannite, puisqu'il n'avait pas concentré les extraits aqueux jusqu'à consistance sirupeuse : ce n'est que dans ces conditions, en effet, que ce principe sucré finit par se déposer. De son côté, M. le Dr Jacquème avait probablement entrevu la mannite, puisqu'il parle de « masses cristallines mamelonnées » retirées du dialyseur au bout de vingt-quatre heures, mais il l'a confondue sans aucun doute avec du bimalate de chaux.

L'extrait alcoolique renferme, en outre, de la globularine que nous avons dosée indirectement en la transformant en globularétine insoluble.

Le précipité plombique B, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit un liquide dans lequel nous avons reconnu la présence du tannin et de l'acide cinnamique. Ce dernier provient, sans aucun doute, des cinnamates alcalins déjà signalés à propos de l'extrait chloroformique, mais il existe en outre à l'état libre. Nous avons constaté la pré-

sence de cet acide dans la solution aqueuse de l'extrait alcoolique, préparée depuis six mois, sous la forme d'aiguilles fines étoilées. Ces amas cristallins présentaient tous les caractères déjà signalés plus haut : transformation en hydrure de benzoïle sous l'influence de la potasse caustique en présence de l'hypermanganate, etc., etc.; de plus, chauffés sur la lame de platine, ils entraient en fusion avec facilité et se volatilisaient sans résidu : preuve évidente de l'existence de l'acide à l'état libre et non à l'état de cinnamate.

Quant au tannin, nous n'avons pas obtenu les réactions spéciales indiquées par Walz, réactions qui ne sont dues qu'au mélange de matières colorantes jaunes et de tannin ordinaire.

L'alcool entraîne une matière résinoïde, complètement insoluble dans l'eau, qui se colore en jaune en présence de la potasse et passe rapidement au vert foncé.

En soumettant 15^{kg} de feuilles, en trois fois, à l'action de la vapeur d'eau, nous n'avons obtenu que quelques gouttelettes insignifiantes d'huile essentielle qu'il ne nous a pas été possible de doser.

e. Lorsque, après les traitements précédents, on soumet les feuilles, préalablement desséchées, à l'action de l'eau bouillante, on en retire environ 10 pour 100 d'un mélange de gomme, de dextrine, d'un peu de matière colorante brune et de sels fixes, mais la solution ainsi obtenue ne présente pas la moindre amertume.

f. L'incinération du résidu de la précédente opération fournit environ 2 pour 100 de sels formés de sulfate, phosphate et carbonate de chaux, ainsi que de l'oxyde de fer et de la silice.

g. L'eau de végétation varie. La moyenne de plusieurs déterminations peut être évaluée à 26 pour 100 environ.

RÉSUMÉ DE L'ANALYSE.

La détermination des quantités de matières, trouvées

à la suite des divers traitements indiqués ci-dessus, nous permet d'établir comme suit la composition des feuilles de la globulaire (*Globularia alypum*).

Matières solubles dans	le sulf. de carb. :	Corps gras, cire et chloroph. .		2,85
	l'éther........	Traces de tan. et de mat. col.		2,438
		Globul. et acide cinnamique.		
	le chlorof....	Traces de tan. et de mat. col.		11,365
		Globul. et acide cinnamique.		
	l'alcool.......	Mannite..........	1,815	30,550
		Glucose..........	5,285	
		Globularine.......	4,55	
		Tannin..........	2,00	
		Matières color. et rés.	17,00	
		Acide cinnamique..	1,75	
		Pertes...........	0,85	
	l'eau.........	Matières gommeuses et amylac.		10,15
Résine insoluble.........................				1,25
Cendres..................................				2,105
Eau de végétation........................				26,20
				86,908
Ligneux par différence....................				13,092
				100,000

2. *Tiges.*

Les tiges de la globulaire, traitées de la même manière que les feuilles, renferment les principes suivants :

Matières solubles dans	1° le sulfure de carbone..................	0,575
	2° l'éther.............................	0,35
	3° le chloroforme.....................	0 88
	4° l'alcool...........................	15,152
	5° l'eau..............................	2,65
6° Eau de végétation..........................		7,565
	Total..........	27,,67
7° Ligneux et sels insolubles (par différence).....		72,833
		100,000

Le sulfure de carbone enlève principalement des corps gras et de la cire; l'éther un peu de chlorophylle et du tannin; le chloroforme, une faible quantité de principe amer qui possède tous les caractères de la globularine.

L'extrait obtenu par l'alcool n'est pas entièrement soluble dans l'eau; le tiers environ se dépose à l'état de masse résinoïde. Quant à la partie soluble, elle se comporte entièrement comme celle qui provient de l'extrait alcoolique des feuilles : même précipité jaune en présence de l'acétate triplombique et même solution qui renferme de la mannite et de l'acide cinnamique, quoique en proportion moindre que la solution correspondante de l'extrait alcoolique des feuilles.

B. — Globularia vulgaris.

Feuilles.

En appliquant le même procédé opératoire à l'extraction des principes contenus dans les feuilles du *Globularia vulgaris,* nous trouvons les résultats suivants :

Matières solubles dans	1° le sulfure de carbone	2,70
	2° l'éther	4,25
	3° le chloroforme	1,35
	4° l'alcool	41,85
	5° l'eau	8,75
6° Eau de végétation		23,30
		82,20
7° Ligneux et sels insolubles (par différence)		17,80
		100,00

La composition de ces feuilles se rapproche donc beaucoup de celle du *Globularia alypum.*

Les extraits éthéré et chloroformique présentent une amertume très franche et persistante, et fournissent, après calcination, des cendres alcalines.

L'extrait alcoolique se dissout dans l'eau presque complètement, à l'exception d'une faible proportion de matière résineuse.

La solution est amère et précipite abondamment par le tannin, ce qui indique la présence de la globularine, comme l'avait remarqué Walz pour le *Globularia alypum*. Traitée par les réactifs appropriés, elle révèle la présence de l'acide cinnamique et de la mannite.

Il y a donc analogie à peu près complète entre les deux plantes, au point de vue de leur composition chimique.

APPRÉCIATION DES RÉSULTATS DE L'ANALYSE ET CONCLUSION.

Les feuilles des globulaires renferment donc de la globularine, une faible quantité d'un principe volatil, encore incomplètement étudié, de l'acide cinnamique, des cinnamates de potassium et de sodium, du tannin, de la mannite, de la glycose, de la chlorophylle, de la résine, des matières colorantes et des sels fixes.

Les deux principes cristallisables, l'acide cinnamique et la mannite, avaient été complètement méconnus par Walz.

C'est à ce chimiste que revient l'honneur de la découverte de la globularine, mais les propriétés du glucoside de Walz diffèrent de celles que nous avons signalées. En cherchant d'ailleurs à isoler ce composé d'après le procédé de l'auteur allemand, nous ne sommes pas arrivés à obtenir un produit pur.

Nous ne reviendrons pas ici sur l'erreur commise par Walz au sujet de l'acide globularitannique qui, pour nous, n'est qu'un mélange de matières colorantes et de tannin ordinaire.

Le principe volatil, déjà signalé par Walz, se trouve en trop minime quantité dans la plante pour qu'il soit pos-

sible d'en fixer actuellement la nature et la composition. Le rendement, en effet, est si minime, qu'en opérant sur 15^{kg} de feuilles il ne nous a pas été possible de tenter avec le produit distillé la réaction avec le bisulfite de sodium ou avec la potasse en fusion. Il eût été intéressant à plus d'un point de vue de savoir si le principe volatil est constitué par une aldéhyde ou par le cinnamate de benzyle.

En traitant l'extrait alcoolique par la potasse ou la chaux, nous avons obtenu un composé volatil, à odeur aromatique, rappelant à la fois celle de l'ananas et des coings. Ce dernier ne pourrait-il pas être dû à la présence de l'alcool benzylique et provenir du cinnamate de benzyle préexistant dans la plante? Si cette hypothèse pouvait être vérifiée, nous aurions une preuve à l'appui de la similitude des principes constitutifs des globulaires et de ceux des Myroxylon, des Myrospermum et des Liquidambar, qui fournissent les baumes du Pérou ou de Tolu et le styrax.

La détermination de la nature de ce composé volatil aurait de l'intérêt au point de vue chimique et botanique; car, en nous faisant comprendre la réaction dont nous venons de parler, elle nous éclairerait sur la cause de l'accumulation de l'acide cinnamique dans la plante, accumulation qui ne paraît avoir d'autre origine que celle de l'aldéhyde correspondant à l'acide.

Elle présenterait en outre de l'intérêt au point de vue physiologique, puisqu'elle nous permettrait de nous rendre compte de l'excitation particulière produite à la suite de son administration.

Mais la solution de ce problème n'est possible qu'à la condition de traiter à la fois des quantités de feuilles beaucoup plus considérables que celles dont nous pouvions disposer.

La globularétine de Walz n'est probablement qu'un

mélange ou tout au moins un produit d'oxydation du principe volatil.

Quant à la globularétine et la paraglobularétine, elles ne doivent être sans aucun doute que des produits d'altération. En effet, en opérant dans les mêmes circonstances que Walz, mais en modérant l'action de la chaleur, nous n'avons obtenu qu'un seul dérivé incolore au lieu des deux dont parle le chimiste allemand.

DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES DE MESURE DES GRANDEURS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES (¹);

Par M. R. CLAUSIUS.

Conférence faite à la Société *Niederrheinische Gesellschaft für Natur und Heilkunde,* le 6 mars 1882.

Traduction par M. Charles BAYE.

Deux systèmes de mesures essentiellement différents, le système *électrostatique* et le système *électromagnétique,* sont employés, on le sait, pour les grandeurs électriques et les grandeurs magnétiques. Ils ramènent tous deux la détermination des grandeurs électriques et magnétiques à la mesure de la *masse,* de la *longueur* et du *temps;* mais, dans la manière dont ils opèrent cette transformation, ils diffèrent plus entre eux que ne diffèrent d'habitude les systèmes de mesures. Pour les grandeurs mécaniques ordinaires, vitesse, force et travail mécanique, les différents

(¹) *Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens,* t. XXXIV, 1882.

systèmes de mesures ne diffèrent les uns des autres qu'en ce que les unités fondamentales, c'est-à-dire les unités de mesure, de longueur et de temps, ont des valeurs différentes; dans les deux systèmes de mesures concernant l'électricité et le magnétisme, les *formules* qui servent à déterminer une seule et même grandeur sont elles-mêmes différentes, en ce que les unités fondamentales s'y trouvent à des puissances différentes.

La dérivation de ces formules est exposée d'une manière très systématique et complète dans le bel Ouvrage de Clerk Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism;* Oxford, 1873. Sur la grande et légitime autorité de ce savant, on les a crues absolument exactes et on les a adoptées telles quelles, non seulement dans les Ouvrages anglais, mais aussi dans les Ouvrages d'autres nations.

Je me bornerai à mentionner le précieux Traité de Mascart et Joubert, *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme,* Paris, 1882, et l'utile travail de Herwig, *Physikalische Begriffe und absolute Maasse,* Leipzig, 1880.

Nonobstant cette adhésion unanime, je crois pouvoir démontrer que Maxwell, dans son développement, a commis une méprise qui entache d'inexactitude plusieurs de ses formules. Or, les décisions prises par le Congrès des électriciens à Paris attirent actuellement l'attention d'un nombre de personnes de plus en plus grand sur les unités de mesures électriques et, par suite, une erreur qu'on laisserait sans la corriger pourrait se répandre et se fixer d'une façon nuisible; il me paraît donc nécessaire de corriger cette erreur dès maintenant. En outre, la manière dont le sujet a été exposé me paraît offrir quelque difficulté; Maxwell n'a pas réuni dans une seule partie de son livre tout ce qui concerne la question, mais il l'a disséminé en plusieurs endroits, ce qui rend l'ensemble moins aisé à saisir. Je crois donc qu'il est opportun de traiter le sujet

dans son ensemble aussi simplement et aussi clairement que possible.

§ I. — *Unités fondamentales et première équation principale de chaque système.*

Pour unités fondamentales, on prend, comme je l'ai déjà dit plus haut, les unités de masse, de longueur et de temps. Ordinairement, pour désigner ces unités, on met entre crochets, à l'exemple de Maxwell, les lettres qui servent, en général, à représenter ces trois espèces de grandeur. L'unité de masse est donc [M], l'unité de longueur [L] et l'unité de temps [T].

De là résultent immédiatement les unités de diverses autres grandeurs. Pour unité de *vitesse,* on prend la vitesse avec laquelle une unité de longueur est parcourue dans l'unité de temps; il faut donc, pour la représenter, diviser l'unité de longueur par l'unité de temps, ce qui est exprimé par la formule $[LT^{-1}]$. L'unité de force est la force qui communique l'unité de vitesse à l'unité de masse dans l'unité de temps; par suite, pour obtenir la formule servant à représenter l'unité de force, il faut diviser par l'unité de temps le produit de l'unité de masse par l'unité de vitesse, ce qui donne $[MLT^{-2}]$. L'unité de *travail mécanique* est le travail accompli par l'unité de force sur un parcours égal à l'unité de longueur; il suffit donc, pour la représenter, de multiplier l'unité de force par l'unité de longueur, ce qui conduit à $[ML^2T^{-2}]$.

En ce qui concerne l'électricité, il nous faut employer, pour la mesurer, les forces exercées par elle. Or ces forces sont de deux genres essentiellement différents. Il y a, d'abord, les forces indépendantes du mouvement; les quantités d'électricité, au repos ou en mouvement, les exercent toujours les unes sur les autres; ensuite, les forces qui ne se produisent que par le mouvement. Les premières sont

nommées forces *électrostatiques*, et les secondes, forces *électrodynamiques*. Au nombre des forces électrodynamiques, il nous faut compter aussi les forces magnétiques, si nous expliquons le magnétisme comme Ampère par de petits courants électriques ayant lieu à l'intérieur des aimants. Nous pouvons choisir l'une ou l'autre de ces deux forces pour mesurer l'électricité; de ce choix résultent deux systèmes de mesures : le premier s'appelle le système *électrostatique ;* le second, comme je l'ai déjà dit, est ordinairement appelé le système électromagnétique; mais le nom de *système électrodynamique* serait plus rationnel. Quand il est bien entendu qu'il s'agit de systèmes de mesures *électriques,* on peut omettre le préfixe *électro* et, pour abréger, parler simplement de mesures *statiques* et *dynamiques*.

Dans le système de mesures électrostatique, l'unité principale, celle qui sert de base à toutes les autres, est l'unité de quantité d'électricité. Voici comment on la définit : *L'unité de quantité d'électricité est la quantité d'électricité qui exerce l'unité de force, à l'unité de distance, sur une égale quantité d'électricité.* Nous pouvons donc écrire que l'unité de force est égale à une fraction ayant pour numérateur le carré de l'unité d'électricité et pour dénominateur le carré de l'unité de longueur. Nous désignerons, avec Maxwell, l'unité d'électricité, en renfermant la lettre e entre crochets; toutefois, pour exprimer qu'il s'agit de l'unité d'électricité statique, nous munirons l'e_s de l'indice, de telle sorte que le signe aura la forme $[e_s]$. L'équation se présentera donc comme il suit :

$$\frac{[e_s^2]}{[L^2]} = [MLT^{-2}];$$

d'où

(1) $$[e_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}\right].$$

Dans le système de mesures *électrodynamique*, on serait tenté, par analogie, de prendre pour terme de comparaison la force que deux quantités d'électricité en mouvement exercent l'une sur l'autre, par suite de leur mouvement, indépendamment de la force statique. Mais les différences d'opinions sur la première de ces forces ne permettent pas de la prendre pour point de départ des déterminations. Par contre, les forces que des courants électriques fermés exercent les uns sur les autres peuvent être considérées comme indubitablement connues. Or, les petits courants électriques qui, d'après Ampère, existent à l'intérieur d'un aimant étant également fermés, le magnétisme fournit des forces de ce genre; on peut donc considérer aussi comme force normale la force que deux quantités de magnétisme exercent l'une sur l'autre, et cela est plus commode, car l'expression des forces magnétiques est plus simple que celle des forces entre de plus grands courants fermés. En conséquence, dans le système électrodynamique, *l'unité de magnétisme est la quantité de magnétisme qui exerce l'unité de force, à l'unité de distance, sur une égale quantité de magnétisme*, définition parallèle à celle de l'unité d'électricité dans le système de mesures électrostatique.

Pour l'exposition mathématique, désignons, encore comme Maxwell, l'unité de magnétisme par un m entre crochets; toutefois, pour indiquer qu'il s'agit de l'unité *dynamique* nous ajoutons un $_d$ en indice, de telle sorte que le signe prend la forme $[m_d]$; nous avons l'équation

$$\frac{[m_d^2]}{[L^2]} = [MLT^{-2}],$$

d'où nous tirons

$$[m_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}\right]. \tag{2}$$

§ II. — *Relation entre l'électricité et le magnétisme.*

L'équation (1) détermine, pour le système statique, l'unité d'électricité; l'équation (2), pour le système dynamique, l'unité de magnétisme. Reste à déterminer, pour le système statique, l'unité de magnétisme, et, pour le système dynamique, l'unité d'électricité. A cet effet, on a recours au théorème bien connu d'Ampère sur le remplacement d'un courant galvanique fermé, par deux surfaces magnétiques, théorème que Maxwell admet sans restriction et sans avoir égard à tel ou tel système de mesures particulier [1].

Pour simplifier, supposons que la courbe du courant soit plane et prenons pour unité de surface la surface de la figure plane comprise à l'intérieur de cette courbe. Imaginons, à une distance infiniment petite du plan qui contient cette figure, un plan parallèle, et projetons perpendiculairement sur ce plan la première figure. Imaginons que les deux figures ainsi formées soient uniformément recouvertes de magnétisme : l'une, boréal; l'autre, austral : le premier recouvrant la figure que l'on aurait à sa gauche en faisant le tour des figures avec le courant, le second l'autre. La grandeur des quantités de magnétisme est déterminée par l'intensité du courant et par la distance réciproque des surfaces. Désignons cette distance par $\varepsilon[L]$, $[L]$ étant comme toujours l'unité de longueur et ε étant un nombre infiniment petit. Si maintenant nous supposons que l'intensité du courant soit égale à l'unité, chacune des deux quantités de magnétisme, considérée indépendamment de son nom, sera égale à une unité de magnétisme divisée par ε. Les deux surfaces magnétiques ainsi formées peuvent remplacer le courant relativement aux forces qu'il exerce.

---

(1) Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, t. II, Partie III, Chap. III.

Pour représenter mathématiquement cette assertion, il faut multiplier l'intensité du courant par la surface qu'il circonscrit et la quantité de magnétisme qui se trouve sur une des faces par la distance des faces, puis égaler les deux produits. Or l'intensité du courant est une unité de courant pour laquelle une unité d'électricité s'échappe par la section dans l'unité de temps; par conséquent, elle est représentée par $[eT^{-1}]$, et la surface entourée est une unité de surface ou $[L^2]$. Le premier produit est donc $[eL^2T^{-1}]$.

D'autre part, la quantité de magnétisme que l'on considère est $\frac{[m]}{\varepsilon}$ et la distance des surfaces est $\varepsilon\,[L]$, de sorte que le second produit est $\frac{[m]}{\varepsilon}\,\varepsilon\,[L]$ ou $[mL]$. De ce qui précède résulte l'équation

$$[mL] = [e\,L^2\,T^{-1}],$$

ce qui donne

$$\frac{[m]}{[e]} = [LT^{-1}]. \tag{3}$$

Cette équation ne fait qu'exprimer la relation entre le magnétisme et les courants électriques, trouvée par Ampère; elle doit s'appliquer à chaque système de mesures; nous pouvons donc en former deux équations spéciales, applicables au système de mesures statique et au système dynamique, savoir :

$$\frac{[m_s]}{[e_s]} = [LT^{-1}], \tag{3a}$$

et

$$\frac{[m_d]}{[e_d]} = [LT^{-1}]. \tag{3b}$$

En combinant ces deux équations avec les équations (1) et (2) donnant e_s et m_d, nous arrivons aux expres-

sions de m_s et de e_d. En multipliant (1) et (3a), on élimine e_s et l'on a

$$(4)\qquad [m_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{5}{2}} T^{-2}\right];$$

en divisant (3b) par (2), on élimine m_d, et l'on obtient

$$(5)\qquad [e_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}\right].$$

§ III. — *Équations différentes de Maxwell.*

La relation entre l'électricité et le magnétisme, telle que je l'ai déduite du théorème d'Ampère dans le paragraphe précédent et exprimée dans l'équation (3), n'est pas celle qu'expriment les équations posées par Maxwell; celles-ci impliquent une relation différente entre l'électricité et le magnétisme. Nous trouvons en effet, à la page 240 de son livre, les équations

$$[pC] = \frac{[L^2 M]}{[T^2]}$$

et

$$\frac{[e]}{[C]} = [T].$$

Dans ces équations, auxquelles il donne les n^{os} (1) et (3), e représente, comme dans les nôtres, l'unité d'électricité et C l'unité de courant. Il entend par p l'unité d'une grandeur qu'il appelle le moment *électrocinétique* d'un courant. Plus loin il pose $p = m$; nous pouvons donc, sans qu'il soit nécessaire d'approfondir ici la signification de cette grandeur, remplacer p par m dans la première des équations précédentes. Si ensuite nous multiplions les deux équations l'une par l'autre, nous obtenons l'équation

$$(6)\qquad [em] = [ML^2 T^{-1}].$$

Cette équation, selon Maxwell, s'appliquerait à chaque

système de mesures; elle joue donc, dans ses développements, le même rôle que l'équation (3) dans les nôtres.

Pour arriver à son équation, Maxwell fait entrer dans son calcul la force qu'un courant exerce sur un pôle magnétique, de la même manière qu'en déduisant les équations (1) et (2) nous avons introduit dans le calcul la force qui agit entre deux unités d'électricité et celle qui agit entre deux unités de magnétisme. Or, la force qu'un courant exerce sur un pôle magnétique est une force électromagnétique; il en résulte qu'une équation dérivée de cette force ne peut être considérée comme valable que dans le système des mesures dynamiques, fondé sur les forces électrodynamiques, mais non dans le système de mesures statique, fondé sur les forces électrostatiques.

Dans le système de mesures dynamique, l'équation (6) de Maxwell conduit au même résultat que notre équation (3); mais, dans le système de mesures statique, elle donne un autre résultat. En effet, si nous posons d'abord

$$[e_d\, m_d] = [\mathrm{M}\,\mathrm{L}^2\,\mathrm{T}^{-1}]$$

et que nous divisions cette équation par (2), il vient

$$[e_d] = \left[\mathrm{M}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{L}^{\frac{1}{2}}\right]$$

équation qui concorde avec l'équation (5) donnée plus haut; mais, si nous posons

$$[e_s m_s] = [\mathrm{M}\,\mathrm{L}^2\,\mathrm{T}^{-1}]$$

et que nous divisions cette équation par (1), nous obtenons

$$(7) \qquad [m_s] = \left[\mathrm{M}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{L}^{\frac{1}{2}}\right]$$

équation qui diffère de notre équation (4), à laquelle nous sommes arrivés en employant l'équation (3).

L'inexactitude de la formule de Maxwell pour l'unité statique de magnétisme entache naturellement d'inexacti-

tude, dans le système de mesures statiques, les formules d'autres unités dépendant de l'unité de magnétisme.

§ IV. — *Détermination d'autres unités.*

Après avoir fixé les unités de l'électricité et du magnétisme dans les deux systèmes de mesures, il est facile de dériver aussi les unités des autres grandeurs que l'on considère dans l'électricité et le magnétisme. Citons les plus importantes.

L'unité d'*intensité d'un courant* résulte très simplement de ce que l'on entend, par intensité de courant, la quantité d'électricité s'écoulant, dans l'unité de temps, par une section. Il suffit donc de diviser l'unité d'électricité par l'unité de temps; nous obtenons ainsi, en désignant l'intensité par i, les équations suivantes, concernant les deux systèmes de mesures :

$$(8) \qquad [i_s] = \frac{[e_s]}{[T]} = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}\right]$$

$$(9) \qquad [i_d] = \frac{[e_d]}{[T]} = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}\right].$$

On détermine très simplement l'unité de *force électromotrice* par cette condition générale : le produit des unités de la force électromotrice, de l'intensité du courant et du temps, ou, ce qui revient au même, le produit des unités de la force électromotrice et de la quantité d'électricité doit être égal à l'unité de travail mécanique. De là résulte en effet, E désignant la force électromotrice, l'équation

$$(10) \qquad [Ee] = [M L^2 T^{-2}].$$

En la mettant sous la forme

$$[E] = \frac{[M L^2 T^{-2}]}{[e]}$$

et en l'appliquant successivement aux deux systèmes de mesures, on arrive aux équations suivantes :

$$(11) \qquad [E_s] = \frac{[ML^2T^{-2}]}{[e_s]} = \left[M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}T^{-1}\right],$$

$$(12) \qquad [E_d] = \frac{[ML^2T^{-2}]}{[e_d]} = \left[M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-2}\right].$$

L'unité de la *résistance à la conductibilité* est définie : la résistance d'un conducteur dans lequel l'unité de force électromotrice produit un courant de l'unité d'intensité. Il suffit donc, pour obtenir la formule, de diviser l'unité de force électromotrice par l'unité d'intensité du courant, ce qui donne, si l'on désigne la résistance de conductibilité par R :

$$(13) \qquad [R_s] = \frac{[E_s]}{[i_s]} = [L^{-1}T],$$

$$(14) \qquad [R_d] = \frac{[E_d]}{[i_d]} = [LT^{-1}].$$

Considérons enfin la *capacité* d'un corps conducteur, c'est-à-dire la quantité d'électricité que le corps peut recevoir par l'action d'une unité de la force électromotrice. L'unité de capacité étant, d'après cette définition, la capacité d'un corps auquel l'unité de force électromotrice peut apporter une unité d'électricité, il faut, pour obtenir la formule de l'unité de capacité, diviser l'unité d'électricité par l'unité de force électromotrice, ce qui donne, si l'on désigne la capacité par C :

$$(15) \qquad [C_s] = \frac{[e_s]}{[E_s]} = [L],$$

$$(16) \qquad [C_d] = \frac{[e_s]}{[E_d]} = [L^{-1}T^2].$$

Pour résumer ce qui précède, nous réunissons dans le Tableau ci-dessous les diverses unités que nous venons de déterminer les unes après les autres.

Mesures statiques.	Mesures dynamiques.
$[e_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}\right]$	$[e_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}\right]$
$[m_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{5}{2}} T^{-2}\right]$	$[m_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}\right]$
$[i_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}\right]$	$[i_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}\right]$
$[E_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}\right]$	$[E_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}\right]$
$[R_s] = [L^{-1} T]$	$[R_d] = [L T^{-1}]$
$[C_s] = [L]$	$[C_d] = [L^{-1} T^2]$

§ V. — *Comparaison des unités des deux systèmes.*

Dans ce qui précède, nous avons employé, pour fixer les unités statiques, la mesure fondée sur la force électrostatique et, pour fixer les unités dynamiques, la mesure fondée sur la force électrodynamique. Les formules ainsi établies ne peuvent servir qu'à exprimer le rapport que les unités de chaque système présentent entre elles, mais non à comparer en grandeur une unité d'un système avec une unité correspondante d'un autre système. Il faut, pour faire cette dernière comparaison, tenir compte aussi du rapport entre la force électrodynamique et la force électrostatique.

Dans le système de mesures statique, il suffit, pour exprimer la force agissant entre deux quantités d'électricité, de diviser par le carré de la distance le produit des quantités d'électricité; pour exprimer, dans ce même système, la force agissant entre deux quantités de magnétisme, il faut au contraire diviser par le carré de la distance le produit des quantités de magnétisme, puis multiplier par un facteur constant k, qui exprime le rapport entre la force électrodynamique et la force électrostatique. Dans le cas où les quantités d'électricité et de magnétisme sont supposées égales à l'unité, l'expression de ces deux forces devient $[e_s^2 L^{-2}]$ et $k[m_s^2 L^{-2}]$.

Pour étudier la nature du facteur k, remplaçons $[m_s]$ dans la dernière expression, par le produit $[LT^{-1}]. [e_s]$, en vertu de $(3a)$; cette expression deviendra $k\,[L^2T^{-2}]. [e_s^2 L^{-2}]$. Comme, dans cette expression, le dernier facteur $[e_s^2 L^{-2}]$ représente une force (l'unité) et que l'expression tout entière doit représenter aussi une force, il faut que le produit $k\,[L^2T^{-2}]$ soit une pure valeur numérique; d'où il résulte que k doit être la valeur réciproque du carré d'une vitesse. Nous pouvons donc, en choisissant pour cette dernière le signe K, écrire $k = \frac{1}{K^2}$; remplaçons $[e_s^2 L^{-2}]$ par la formule $[MLT^{-2}]$ qui représente l'unité de force; l'expression de la force que deux unités de magnétisme statique exercent l'une sur l'autre, à l'unité de distance, deviendra

$$\frac{[L^2T^{-2}]}{K^2}[MLT^{-2}].$$

La vitesse désignée par K coïncide, autant que les mesures prises jusqu'à présent permettent d'en juger, avec la vitesse de la lumière dans le vide; cette grandeur est si importante pour l'électricité qu'il ne paraît pas hors de propos d'introduire un nom particulier pour la désigner; je propose de la nommer la vitesse *critique*, par analogie avec un nom introduit par Andrew dans la théorie de la chaleur.

Revenons à l'examen des forces magnétiques; d'après ce qui précède, la force entre deux unités de magnétisme statique, à l'unité de distance, est égale à la fraction $\frac{L^2T^{-2}}{K^2}$ d'une unité de force. La force entre deux unités de magnétisme dynamique, à l'unité de distance, est, au contraire, d'après le § I, égale à une unité de force. Le rapport entre cette dernière force et la première est égal à celui de 1 à $\frac{[L^2T^{-2}]}{K^2}$ ou de K^2 à $[L^2T^{-2}]$. Or, les forces devant, à distances égales, être entre elles comme les produits des quantités de

magnétisme qui agissent les unes sur les autres; ces forces, dans le cas présent, devant être entre elles comme le carré de l'unité de magnétisme dynamique est au carré de l'unité de magnétisme statique, ces deux carrés doivent être entre eux comme K^2 est à $[L^2T^{-2}]$, et par suite les deux unités de magnétisme elles-mêmes doivent être entre elles comme K est à $[LT^{-1}]$.

Dans l'exposition mathématique de ce résultat, il ne nous est pas permis de désigner les unités de magnétisme simplement par $[m_s]$ et $[m_d]$, car ces signes représentent les quantités de magnétisme considérées comme unités, à la condition que l'une de ces quantités soit mesurée à l'aide de la force électrodynamique. Mais, pour comparer les grandeurs de deux unités, il est nécessaire qu'elles soient mesurées toutes deux à la même mesure, que par conséquent l'unité dynamique soit ramenée à la mesure statique ou l'unité statique à la mesure dynamique. Nous introduirons des signes particuliers pour ces valeurs des unités ramenées à une autre mesure. Pour indiquer qu'une grandeur, dont le signe sans indication spéciale fait supposer une mesure dynamique, doit être mesurée avec la mesure statique, nous placerons devant ce signe les initiales de *valor staticus;* lorsque, au contraire, le signe d'une grandeur, s'il était dépourvu d'indications spéciales, ferait supposer une mesure statique, et que nous voudrons indiquer l'emploi de la mesure dynamique, nous placerons devant le signe de cette grandeur les initiales de *valor dynamicus*. Ainsi v. s. $[m_d]$ signifie la valeur de l'unité de magnétisme dynamique, estimée à la mesure statique, et v. d. $[m_s]$ la valeur de l'unité de magnétisme statique appréciée d'après la mesure dynamique.

A l'aide de ces signes, nous pouvons exprimer le résultat précédent, de la manière suivante :

(17) $$\frac{\text{v. s. }[m_d]}{m_s} = \frac{m_d}{\text{v. d. }[m_s]} = \frac{K}{[LT^{-1}]}.$$

On peut, par conséquent, en faisant usage des formules données précédemment pour m_s et m_d, établir les deux couples d'équations suivants :

$$(18)\quad [m_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{5}{2}} T^{-2}\right]; \quad \text{v. s. } [m_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}\right] K.$$

$$(19)\quad \text{v. d. } [m_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{5}{2}} T^{-2}\right] K^{-1}; \quad [m_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}\right].$$

De ces équations on peut déduire aussi des équations pour les unités des autres grandeurs.

En ce qui concerne la grandeur e, on peut poser, d'après ($3a$) et ($3b$),

$$[e_s] = [m_s]\,[L^{-1} T]; \quad [e_d] = [m_d]\,[L^{-1} T]$$

et par conséquent aussi

$$\text{v. d. } [e_s] = \text{v. d. } [m_s]\,[L^{-1} T]; \quad \text{v. s. } [e_d] = [m_d]\,[L^{-1} T].$$

Par l'emploi de ces valeurs, les équations précédentes donnent

$$(20)\quad \frac{\text{v. s. } [e_d]}{[e_s]} = \frac{[e_d]}{\text{v. d. } [e_s]} = \frac{K}{[LT^{-1}]}$$

$$(21)\quad [e_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}\right]; \quad \text{v. s. } [e_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}\right] K$$

$$(22)\quad \text{v. d. } [e_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}\right] K^{-1}; \quad [e_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}\right].$$

De ces équations résulte pour i, en vertu de (8) et de (9),

$$(23)\quad \frac{\text{v. s. } [i_d]}{[i_s]} = \frac{[i_d]}{\text{v. d. } [i_s]} = \frac{K}{[LT^{-1}]},$$

$$(24)\quad [i_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}\right], \quad \text{v. s. } [i_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}\right] K,$$

$$(25)\quad \text{v. d. } [i_s] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}\right] K^{-1}, \quad [i_d] = \left[M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}\right].$$

Pour E, les équations relatives à e, combinées avec les équations (11) et (12), donnent

$$(26)\qquad \frac{\text{v. s. }[E_d]}{[E_s]} = \frac{[E_d]}{\text{v. d. }[E_s]} = \frac{[LT^{-1}]}{K},$$

$$(27)\qquad [E_s] = \left[M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}T^{-1}\right], \quad \text{v. s. }[E_d] = \left[M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-2}\right]K^{-1},$$

$$(28)\qquad \text{v. d. }[E_s] = \left[M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}T^{-1}\right]K, \quad [E_d] = \left[M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-2}\right].$$

Pour R, il résulte des équations pour E et i, combinées avec les équations (13) et (14),

$$(29)\qquad \frac{[\text{v. s. }R_d]}{[R_s]} = \frac{[R_d]}{\text{v. d. }[R_s]} = \frac{[L^2T^{-2}]}{K^2},$$

$$(30)\qquad [R_s] = [L^{-1}T]; \quad \text{v. s. }[R_d] = [LT^{-1}]K^{-2}.$$

$$(31)\qquad \text{v. d. }[R_s] = [L^{-1}T]K^2; \quad [R_d] = [LT^{-1}].$$

Pour C enfin, les équations relatives à e et à E, combinées avec les équations (15) et (16), donnent

$$(32)\qquad \frac{\text{v. s. }[C_d]}{[C_s]} = \frac{[C_d]}{\text{v. d. }[C_s]} = \frac{K^2}{[L^2T^{-2}]},$$

$$(33)\qquad [C_s] = [L]; \quad \text{v. s. }[C_d] = [L^{-1}T^2]K^2,$$

$$(34)\qquad \text{v. d. }[C_s] = [L]K^{-2}; \quad [C_d] = [L^{-1}T^2].$$

§ VI. — *Rapports entre les unités statiques et les unités dynamiques selon Maxwell.*

Maxwell s'exprime autrement que nous ne l'avons fait dans le paragraphe précédent, sur les rapports entre les unités statiques et les unités dynamiques. Il donne, dans son Ouvrage sur l'électricité (t. II, p. 243), le Tableau suivant; je me suis permis de changer les lettres que Maxwell emploie pour désigner les unités et de les remplacer par les nôtres.

Nombre des unités électrostatiques dans une unité électromagnétique.

Pour e et i	K
Pour m et E	$\frac{1}{K}$
Pour C	K^2
Pour R	$\frac{1}{K^2}$

L'une de ces données, celle qui se rapporte au magnétisme m, est en contradiction directe avec notre équation (17), car dans Maxwell K est un dénominateur, tandis que dans l'équation (17) K est un numérateur. L'erreur que Maxwell a commise au sujet de cette donnée est une conséquence de sa méprise dans l'expression de l'unité électrostatique du magnétisme.

En ce qui concerne les autres données, je crois devoir faire une observation sur leur forme. Je ne puis admettre qu'il soit mathématiquement correct de dire que le nombre des unités électrostatiques dans une unité électromagnétique (ou électrodynamique) est égal à une *vitesse* ou à une puissance quelconque d'une *vitesse*.

Maxwell lui-même, il est vrai, a, dans un autre passage, modifié légèrement son expression, en ajoutant au mot « égal » le mot « numériquement »; mais d'autres auteurs qui ont adopté ses unités n'ont pas eu égard à cette addition; ils ont simplement conservé la forme précédente, et l'ont ainsi propagée.

Une expression de ce genre fait conclure que des formules de dimensions différentes sont comparables entre elles en grandeur, ce qui est inadmissible. Pour comparer, en grandeur, une unité statique avec l'unité dynamique correspondante, il faut, comme nous l'avons fait plus haut, les exprimer toutes deux dans un seul et même sys-

tème, par conséquent convertir l'unité dynamique en mesure statique ou l'unité statique en mesure dynamique. On obtient ainsi des formules de dimensions égales, et, en les comparant entre elles, on ne trouve pas que le nombre des unités statiques dans une unité dynamique soit égal à une *vitesse* ou à une puissance d'une *vitesse*, mais qu'il est égal au *rapport de deux vitesses* ou à une puissance de ce *rapport*.

Je crois que, dans des considérations de ce genre, où il s'agit surtout de fixer les dimensions des diverses espèces de grandeur, il faut attacher une grande importance à ce que le mode d'expression relatif aux dimensions soit lui-même correct.

§ VII. — *Le système de mesures pratique.*

Dans ce qui précède, il n'a été question que de la manière dont on peut représenter les unités fondamentales relatives à l'électricité et au magnétisme : unités de masse, de longueur et de temps. Il nous faut parler maintenant de la grandeur que l'on a donnée aux unités fondamentales.

Gauss et Weber, qui ont introduit le système de mesures électrodynamique, ont choisi comme unité de masse, de longueur et de temps, le milligramme, le millimètre et la seconde. La *British Association*, au contraire, a adopté la proposition de William Thomson, le gramme, le centimètre et la seconde, comme unités de masse, de longueur et de temps; quant au reste, elle a adopté le système de mesures de Gauss et de Weber.

Mais ces deux systèmes d'unités fondamentales fournissent des unités électriques dont la grandeur est très différente des grandeurs à mesurer pratiquement, de sorte que ces dernières ne peuvent être exprimées par ces unités qu'à l'aide de valeurs numériques très grandes ou très

petites. Pour éviter cet inconvénient, la *British Association* et, après elle, le Congrès des Électriciens, tenu à Paris, ont décidé de multiplier ou de diviser les unités fondamentales du système de Thomson par des puissances de 10 généralement très élevées, de manière à obtenir des unités d'une grandeur pratiquement utile.

Pour celles-ci on a alors choisi des noms empruntés à des physiciens célèbres et particulièrement à des hommes qui se sont distingués dans cette partie de la Physique. Des unités dont nous avons parlé plus haut, une seule est restée sans nom, et c'est précisément celle qui constitue la base du système de mesures dynamiques : l'unité de magnétisme. Je me permettrai donc de proposer pour elle le nom de Weber, car Weber a fait faire de grands progrès aux mesures électriques. C'est précisément lui qui, avec Gauss, a fondé le système de mesures électrodynamique; aussi l'une des unités, l'unité de force du courant, était-elle autrefois désignée par son nom.

Mais, dans le système de mesures pratique, adopté maintenant, l'unité de force du courant, diffère, dans le rapport de 1 à 10, de l'unité désignée par le nom de *weber*, et comme on craignait que l'emploi de ce même nom pour la nouvelle unité n'amenât des confusions, on lui a donné un autre nom, celui d'*ampère*. Par suite, le nom de *weber*, s'il n'était pas introduit pour représenter l'unité d'une autre espèce de grandeur, manquerait dans le système de noms, ce qui ne serait pas conforme à l'équité. Je crois donc pouvoir espérer que ma proposition obtiendra l'assentiment général.

Le système de mesures pratique, fixé par le Congrès des électriciens, s'écrit de la manière suivante, si l'on représente, comme on fait d'ordinaire, le gramme et le centimètre par *gr* et *cm* et la seconde par *s*; nous comprenons dans ce Tableau l'unité de magnétisme dont il vient d'être question :

Weber	$[m_d]$	$gr^{\frac{1}{2}}\, cm^{\frac{3}{2}}\, s^{-1}.\, 10^8$
Coulomb	$[e_d]$	$gr^{\frac{1}{2}}\, cm^{\frac{1}{2}}.\, 10^{-1}$
Ampère	$[i_d]$	$gr^{\frac{1}{2}}\, cm^{\frac{1}{2}}\, s^{-1}\;\; 10^{-1}$
Volt	$[E_d]$	$gr^{\frac{1}{2}}\, cm^{\frac{3}{2}}\, s^{-2}.\, 10^8$
Ohm	$[R_d]$	$cm\, s^{-1}.\, 10^9$
Farad	$[C_d]$	$cm^{-2}\, s^2.\, 10^{-9}.$

§ VIII. — *Le système de mesures pratique, considéré comme système simple.*

Sous la forme précédente, ce système de mesures pratique a un inconvénient : c'est que, pour chaque unité, il faut se rappeler la puissance de 10 par laquelle on doit multiplier la formule générale donnée (§ IV). On peut simplifier ce système, comme l'a fait remarquer le Comité de la *British Association*, en choisissant convenablement les unités fondamentales, de telle sorte que toutes les unités ne soient représentées que par les formules données § IV. Il faut, à cet effet, prendre pour unité de masse $1^{gr}\cdot 10^{-11}$, et pour unité de longueur $1^{cm}.\, 10^9$ ou $1^{m}.\, 10^7$, l'unité de temps restant une seconde.

Si l'on désigne l'unité de longueur $1^{m}.10^7$ par q, pour indiquer qu'elle est égale au quart du méridien, et la masse $1^{gr}.10^{-11}$ par p, on peut écrire de la manière suivante les unités pratiques :

Weber	$[m_d]$	$p^{\frac{1}{2}}\, q^{\frac{3}{2}}\, s^{-1}$
Coulomb	$[e_d]$	$p^{\frac{1}{2}}\, q^{\frac{1}{2}}$
Ampère	$[i_d]$	$p^{\frac{1}{2}}\, q^{\frac{1}{2}}\, s^{-1}$
Volt	$[E_d]$	$p^{\frac{1}{2}}\, q^{\frac{3}{2}}\, s^{-2}$
Ohm	$[R_d]$	$q\, s^{-1}$
Farad	$[C_d]$	$q^{-1}\, s^2.$

Ce mode de représentation a évidemment l'avantage d'être plus simple; en outre, il faut le remarquer, les unités d'autres espèces de grandeurs électriques et magnétiques, non comprises dans le Tableau suivant, prennent, quand on emploie ces unités fondamentales, des formes simples, analogues, tandis que, quand on emploie *gr*, *cm*, *s*, il faut donner comme facteur à la formule de chaque nouvelle unité une puissance de 10 à déterminer spécialement, ce qui augmente naturellement la facilité d'embrasser d'un coup d'œil et de comprendre les formules.

Être obligé d'employer une si petite unité de masse et une si grande unité de longueur, afin d'obtenir immédiatement, pour les unités électriques, des valeurs applicables aux grandeurs que nous avons à mesurer, c'est-à-dire des valeurs commodes : c'est là une circonstance caractéristique de l'électricité. On ne peut donc éviter cette disproportion. Pour faciliter l'exposition de recherches où se rencontrent de si petites et de si grandes unités, il est désirable de pouvoir les indiquer non seulement par des signes mathématiques, mais aussi par des mots; à ce propos, je prendrai la liberté de faire une proposition.

Dans le système français des poids et mesures, pour chaque espèce de grandeur, à partir de l'unité principale, les trois premières unités inférieures auxquelles donne lieu la division par 10 sont indiquées au moyen des syllabes *déci*, *centi* et *milli*, empruntées à des mots latins; on les place devant le mot de l'unité principale; quant aux quatre premières unités, provenant de la multiplication par 10, on les nomme en plaçant devant le nom de l'unité principale les syllabes, dérivées de mots grecs, *déca*, *hecto*, *kilo* et *myria*. Je propose d'employer également des noms de nombres latins et grecs, pour nommer les unités inférieures que l'on obtient en continuant à diviser par 10 et à multiplier par 10; toutefois les noms que je mets en

avant sont des noms de nombres *ordinaux;* ils indiqueraient les exposants négatifs ou positifs des puissances de 10 par lesquels il faut multiplier l'unité principale; pour le mètre, par exemple, la cinquième unité inférieure $1^{m}.10^{-5}$ s'appellerait le *quintomètre* et la cinquième unité supérieure, $1^{m}.10^{5}$, le *pemptomètre;* et ainsi de suite pour le gramme et les autres unités principales [1].

En conséquence, nous nommerons *undécimogramme* la masse $1^{gr}.10^{-11}$, qui se rencontre dans le système de mesures ci-dessus, et *hebdomomètre* la longueur $1^{m}.10^{7}$. Le système de mesures pratique est donc complètement caractérisé par le nom : *Système de mesures électrodynamiques, undécimogramme, hebdomomètre, seconde.* Ce nom se grave facilement dans la mémoire : avec lui on précise plus complètement qu'en disant : *Système de mesures électrodynamiques centimètre-seconde,* mais dans lequel chaque unité doit être multipliée par une puissance de 10, qu'il faut indiquer spécialement.

§ IX. — *Le système de mesures critique.*

Nous avons vu (§ V) que, pour les différentes espèces de grandeurs électriques et magnétiques, le rapport entre l'unité dynamique et la valeur de l'unité statique estimée en mesure dynamique, ou, ce qui revient au même, le rapport entre la valeur de l'unité dynamique estimée en

---

[1] L'unité supérieure à laquelle donne lieu la multiplication par 10^{6} serait la seule à présenter une difficulté, petite, il est vrai. Comme le mot sixième se rend en grec par ἕκτος, il faudrait, conformément à ce qui précède, appeler hectomètre la grandeur $1^{m}.10^{6}$. Mais *hecto,* dans le système de mesures français, a déjà une autre signification; il est employé comme contraction de ἑκατὸν, de sorte que hectomètre signifie 100^{m}; il faut donc chercher un autre moyen de désigner $1^{m}.10^{6}$. On pourrait, par exemple, dire *hexomètre,* en s'écartant un peu du mot grec; on peut aussi employer, pour cet ordre de grandeurs, les syllabes *méga,* proposées par le *Britisch Association,* et former le nom de *mégamètre.*

mesure statique et l'unité statique est toujours représenté par une puissance du rapport de la vitesse critique à l'unité de vitesse. Il résulte de là que, quand on choisit les unités fondamentales de telle sorte que l'unité de vitesse soit égale à la vitesse critique, ces rapports deviennent tous égaux à l'unité. Un système de mesures, constitué d'après ce choix, se distinguera donc des autres par sa simplicité, ainsi que l'ont déjà fait remarquer plusieurs auteurs. Je vais, pour finir, parler d'un système de ce genre.

D'abord, en ce qui concerne l'unité de temps à employer dans le nouveau système de mesures, on peut la choisir arbitrairement; mais, comme tous les systèmes de mesure considérés jusqu'à présent ont la même unité de temps, la seconde, il n'y a aucune raison d'en choisir une autre ici; nous conservons donc la seconde.

Par cette détermination de l'unité de temps, l'unité de longueur est également déterminée, car il faut prendre comme telle la longueur que parcourrait en une seconde un point animé de la vitesse critique. Cette longueur est approximativement trente quarts de méridien; elle est donc approximativement trente fois aussi grande que l'unité de longueur du système de mesures pratique. Nous la désignerons par λ.

Reste à déterminer l'unité de masse. Elle n'a aucune influence sur l'unité de vitesse, de sorte qu'on peut lui donner n'importe quelle valeur sans changer cette dernière unité; ce qui me paraît préférable : c'est de choisir cette valeur de telle sorte que deux des unités électriques les plus importantes, les unités de quantité d'électricité et de force du courant prennent, dans le nouveau système de mesures, la même valeur que dans le système de mesures pratique. Dans ce dernier, nous devons écrire, d'après le paragraphe précédent,

$$[e_d] = p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad [i_d] = p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}} s^{-1}.$$

Dans le nouveau système de mesures, on a, en désignant son unité de masse par μ, les équations suivantes :

$$[e_d] = \mu^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad [i_d] = \mu^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{1}{2}}s^{-1}.$$

Pour que ces dernières valeurs de e_d et de i_d concordent avec les premières, il faut que les produits $\mu^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{1}{2}}$ et $p^{\frac{1}{2}}q^{\frac{1}{2}}$ soient égaux et que, par conséquent aussi,

(35) $$\mu\lambda = pq,$$

d'où

(36) $$\mu = p\frac{q}{\lambda}.$$

La détermination de μ est donc ramenée à la détermination de λ et, par suite, à la détermination de la vitesse critique ; de ce qui a été dit précédemment sur la valeur approximative de λ, il résulte que μ est approximativement $\frac{1}{30}$ d'un décimogramme ou $\frac{1}{3}$ de duodécimogramme, c'est-à-dire un tribillionième de gramme.

Ce système de mesures, dans lequel l'unité de vitesse est égale à la vitesse critique, peut être appelé le *système de mesures critique*. Nous réunissons dans le Tableau ci-dessous les valeurs des unités électriques et magnétiques qui lui correspondent :

$$[m_d] = \text{v. d. } [m_s] = \mu^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{3}{2}}s^{-1} = \frac{\lambda}{q}\text{ weber},$$

$$[e_d] = \text{v. d. } [e_s] = \mu^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{1}{2}} = 1 \text{ coulomb},$$

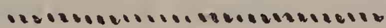
$$[i_d] = \text{v. d. } [i_s] = \mu^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{1}{2}}s^{-1} = 1 \text{ ampère},$$

$$[E_d] = \text{v. d. } [E_s] = \mu^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{3}{2}}s^{-2} = \frac{\lambda}{q}\text{ volt},$$

$$[R_d] = \text{v. d. } [R_s] = \lambda s^{-1} = \frac{\lambda}{q}\text{ ohm},$$

$$[C_d] = \text{v. d. } [C_s] = \lambda^{-1}s^2 = \frac{q}{\lambda}\text{ farad}.$$

Ce système de mesures critique ne permet ni de prendre des mesures pratiques, ni d'établir des étalons, car la vitesse critique n'est pas encore assez exactement connue; il peut cependant être très commode dans des recherches théoriques, à cause de la concordance entre les valeurs des unités statiques et des unités dynamiques.



CHIMIE CÉLESTE DEPUIS L'ÉPOQUE DE NEWTON;

Par M. STERRY HUNT (¹).

Traduction par M. Charles BAYE.

En 1845 (¹), feu W. Vernon Harcourt a appelé l'attention sur le sentiment remarquable de grandes vérités chimiques que l'on rencontre dans les Questions formant appendice au troisième Livre de l'*Optique*, de Newton, aussi bien que dans son *Hypothèse concernant la lumière et la couleur* (*Hypotesis touching light and colour*). Quant à ce dernier Ouvrage, Harcourt a fait l'observation suivante :

« Ce travail, me semble-t-il, a été rarement cité, excepté par le docteur Young, et son existence n'est guère connue, même parmi les hommes les mieux informés des choses de la science. »

L'essai en question a été lu à la *Royal Society*, les 9 et 16 décembre 1675, mais il n'a été publié qu'en 1757 : Birch, à cette époque secrétaire de la Société, le fit imprimer (mais, il faut le dire, avec des inexactitudes) dans le troisième Volume de son *History of the Royal Society*,

(¹) *Proceedings of the Cambridge philosophical Society*, t. IV, IIIᵉ Partie.

(²) *L. E. und D. Philos. Magazine*, [3], XXVIII, 106 et 478; aussi XXIX, 185.

Ouvrage destiné à servir de Supplément aux *Philosophical transactions* jusqu'à cette date. L'*Hypothèse* de Newton fut réimprimée en 1846, sur l'initiative de Harcourt (*L. E. and D. Philosophical Magazine*, t. XXIX). En 1855, elle fut insérée dans l'Appendice au troisième Volume des *Memoirs of Newton*, publiés par Brewster.

Le moment est propice pour faire de nouvelles recherches sur le savoir de Newton. Je m'efforcerai de démontrer qu'en examinant attentivement ses écrits et en se reportant ensuite aux progrès scientifiques accomplis par la génération qui a précédé la nôtre, on est surpris de voir avec quelle merveilleuse perspicacité notre grand investigateur scientifique (*Natural Philosopher*) avait prévu, deux siècles d'avance, les spéculations et conclusions sur la Chimie céleste, auxquelles on est arrivé dernièrement.

Pour servir d'introduction aux recherches faites avant nous, et pour montrer la signification réelle des travaux de Newton, il sera nécessaire de revoir avec quelque détail l'histoire de certaines idées émises presque en même temps par feu sir Benjamin Brodie, d'Oxford, et par l'auteur, puis poursuivies et développées plus tard par ce dernier. Dans la Partie I de son *Calcul des opérations chimiques,* lu à la *Royal Society* le 3 mai 1866, et publié dans les *Philosophical Transactions* de cette même année, Brodie fut amené à admettre l'existence de certains éléments idéaux. « Ces éléments idéaux, qui nous ont été révélés par les propriétés numériques, dépendant d'équations chimiques, nous apparaissent uniquement, dit-il, comme des *existences implicites et dépendantes ;* nous pouvons soupçonner qu'ils aient quelquefois ou qu'ils aient eu antérieurement des *existences isolées et indépendantes,* mais nous ne pouvons le démontrer. » Peu de temps après cette publication, vers le commencement de 1867, je passai quelques jours à Paris avec feu Henri Sainte-Claire De-

ville, recommençant avec lui quelques-unes de ses remarquables expériences sur la dissociation chimique, dont nous discutâmes la théorie dans ses rapports avec l'hypothèse de Faye sur le Soleil. Au mois de mai, sur l'invitation de Brodie, je quittai Paris pour aller passer quelques jours à Oxford; là je lus pour la première fois et je discutai avec lui son *Essai sur le calcul des opérations chimiques*. A cette occasion surgit tout naturellement l'idée que les éléments idéaux sont probablement mis en liberté dans les feux solaires de manière à être rendus visibles au spectroscope.

Sur l'invitation qui m'en fut adressée, je fis, le 31 mai 1867, à la *Royal Institution*, une conférence sur la Chimie de la Terre primitive. Un compte rendu sténographique, revu par l'auteur, fut publié dans les *Chemical News* du 21 juin 1867 et dans les *Proceedings of the Royal Institution*. Dans cette conférence, je considérais la composition chimique des nébuleuses du Soleil et des étoiles, en combinant les résultats de l'analyse spectroscopique avec ceux des recherches de Deville sur la dissociation, et de cette généralisation je concluais :

« La rupture des composés ou la séparation de leurs éléments sous l'action d'une chaleur intense est un principe d'une application universelle ; nous pouvons donc admettre que tous les éléments qui entrent dans la composition du Soleil ou de notre planète pourraient rester sans se combiner s'ils étaient chauffés assez fort pour être ramenés à l'état gazeux que toute autre matière est capable de prendre, c'est-à-dire qu'ils pourraient exister ensemble à l'état d'éléments chimiques, et que la dissociation, plus grande encore, de ces éléments dans les masses stellaires ou nébuleuses, peut nous démontrer l'existence de matière encore plus élémentaire que celle révélée dans les expériences de laboratoire ; quant à ces dernières, elles nous permettent bien de conjecturer, mais elles ne démontrent

pas qu'un grand nombre des substances que nous appelons élémentaires soient de nature composée. »

L'importance de cette conception, en vue de découvertes ultérieures en spectroscopie et en Chimie stellaire, a été parfaitement développée par Lockyer dans sa dernière conférence sur la physique du Soleil [1]; toutefois Lockyer présente cette généralisation comme ayant été faite la première fois par Brodie en 1867. Une mention semblable et postérieure de cette même idée par Clerk Maxwell est également citée par Lockyer. En réalité, c'est le 6 juin, une semaine après ma propre conférence, que Brodie a fait, devant la *Chemical Society* de Londres, une conférence sur le même sujet; elle a été publiée dans le *Chemical News* du 14 juin.

En parlant de ses éléments idéaux, il donne plus d'extension à l'hypothèse qu'il avait émise dans son Mémoire du 6 mai 1866, dont nous avons donné un extrait plus haut, et il dit : « Nous pouvons concevoir que, à une époque très éloignée, la température de la matière ait été beaucoup plus élevée qu'elle ne l'est maintenant et que les éléments idéaux aient existé à l'état de gaz parfaits, d'existences séparées, sans former de combinaisons. » Il va encore plus loin et dit que « le spectroscope nous révélera probablement un jour, à lui seul, l'existence de ces éléments idéaux dans le Soleil et dans les étoiles. »

Pendant les mois de juin et de juillet 1867 je me trouvais sur le continent, de sorte que je n'eus aucunement connaissance de la conférence de Brodie avant la nouvelle publication séparée qu'il en fit en 1880 [1]. Dans la préface de la nouvelle édition il rappelait ce qu'il avait dit, au cours de cette conférence, au sujet de l'existence probable de ces éléments idéaux, à l'état libre, dans le Soleil ; il renvoyait

---

(1) *Nature*, 25 août 1881, t. XXIV, p. 396.

(2) *Ideal Chemistry, a Lecture*. Macmillan, 1880.

en même temps à son Mémoire de 1866 dont nous avons déjà cité la seule expression relative à l'indépendance possible de ces éléments idéaux quelque part dans le temps et dans l'espace.

Les explications ci-dessus sont nécessaires pour justifier le silence que j'ai gardé sur les travaux de sir Benjamin Brodie dans les différentes occasions où, depuis 1867 jusqu'à ce jour, j'ai accentué ma manière de voir sur la grande importance de l'hypothèse de la dissociation céleste donnant naissance à des formes de matière plus élémentaires qu'aucune de celles que nous présente la Chimie terrestre. Cette conception, mise en avant sous des formes quelque peu différentes par Brodie et par moi, était de celles vers lesquelles nous arrivions tous les deux naturellement, on pourrait dire inévitablement, par différentes voies partant de nos champs de spéculation respectifs. Chacun de nous a pu l'accepter comme probable au plus haut degré, et pour ainsi dire la considérer comme la sienne propre. C'est pourquoi je donne ces explications, non pas dans un esprit de rivalité jalouse contre mon honorable ami si regretté, mais uniquement pour me dégager de l'accusation, qui pourrait être portée contre moi, d'avoir, en différentes occasions pendant les quatorze dernières années, émis cette conception et de l'avoir développée sans faire mention de sir Benjamin Brodie, dont la seule publication, à ma connaissance, sur ce sujet est, autant que je sache, sa *Conférence* de 1867, qui m'est restée complètement étrangère jusqu'à sa réimpression, en 1880.

Ce fut devant la tombe de Priestley, en 1874, que pour la seconde fois je m'occupai de la théorie de la dissociation céleste. Je commençai par rendre compte d'un Mémoire où F.-W. Clarke [1], de Cincinnati, en janvier 1873, avait

---

[1] CLARKE, *Evolution and the Spectroscope* (*Popular Science Monthly*). New-York, t. II, p. 32.

proposé cette hypothèse pour expliquer la complication croissante que l'on remarque lorsque l'on compare les spectres des étoiles blanches, jaunes et rouges ; il y voit la preuve d'une évolution progressive des espèces chimiques par un travail stéchiogénique procédant des formes les plus élémentaires de la matière. Je me reportai ensuite à des développements plus étendus sur cette question adressés par Lockyer à l'Académie des Sciences de France, au mois de novembre de la même année ; dans cette Communication, il rattachait aux spéculations de Dumas (et de Pettenkofer) sur la nature composée des éléments chimiques ([1]) la succession selon laquelle, dans les corps célestes, apparaissent des espèces chimiques à vapeurs de plus en plus denses.

Puis je citai le passage de ma *Conférence* de 1867, reproduit plus haut, à savoir que la dissociation, dans les mondes stellaires, par une chaleur intense, pourrait donner à la matière des formes plus élémentaires que nous ne pouvons les obtenir sur notre planète, et, allant plus loin, j'émis cette opinion que la raie verte du spectre de la couronne solaire, regardée jusqu'à présent comme indice d'une substance inconnue, pouvait être due à « une forme plus élémentaire de la matière ; cette forme, bien qu'invisible dans les nébuleuses, serait mise en liberté par l'intensité de la chaleur solaire et correspondrait à la matière primitive conjecturée par Dumas ; son équivalent serait le quart de celui de l'hydrogène. Je rappelai ensuite une opinion de Lavoisier : l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, comme la chaleur et la lumière, peuvent être regardés comme les formes plus simples de la matière, comme les formes dont toutes les autres sont dérivées. Je la rapprochai de ce fait : les deux premiers de ces corps, qui, on le sait, constituent, sous forme d'air et de vapeur d'eau,

---

([1]) Lockyer, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences,* 3 novembre 1873.

la majeure partie de l'enveloppe gazeuse de notre planète, sont les seuls reconnus jusqu'à présent dans les nébuleuses, ces corps que nous considérons comme produisant par leur condensation les soleils et les planètes. A ce propos, je mis en avant cette hypothèse : notre atmosphère et l'océan ne sont que des parties d'un milieu universel, qui, sous une forme plus ténue, remplit les espaces interstellaires ; j'ai encore soutenu, « comme une légitime et plausible supposition, que « ces mêmes nébuleuses et les mondes qui en résultent peuvent être issus de cette atmosphère universelle par un processus de condensation chimique ; entre eux et elle il y aurait une relation un peu analogue à celle qui existe entre les vapeurs aqueuses autour de nous d'une part, les nuages et la pluie d'autre part (1). »

Ces idées ont été exposées de nouveau dans la Préface de la seconde édition de mes *Essais chimiques et géologiques* en 1878 ; puis, à Dublin (2), devant l'Association britannique pour l'avancement de la Science, et encore pendant la même année devant l'Académie des Sciences de France (3). Elles ont été encore plus largement développées dans un essai traitant des rapports de l'atmosphère avec la Chimie et la Géologie, publié dans *American Journal of Science* de mai 1880. Dans cet essai, j'appelais l'attention sur la part importante que M. Lockyer avait prise au développement de ce sujet : sur ses ingénieuses et magnifiques études spectroscopiques, dont il a consigné les résultats dans sa *Discussion de l'hypothèse selon laquelle les corps qu'on appelle* éléments

(1) *A century's progress in theorical chemistry, Being an address at Northumberland, Penn.*, 31 juillet 1874 ; *American Chemist*, t. V, p. 46-61, et *Pop. Science Monthly*, t. VI, p. 420.

(2) *Nature*, 29 août 1878, t. XVIII, p. 475.

(3) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 23 septembre 1878, t. XXXVIII, p. 452.

sont des corps composés, communiquée à la Royal Society le 12 décembre 1878. On fit alors remarquer que Lavoisier, en émettant l'opinion citée plus haut, « avait réellement prévu les idées auxquelles les observations spectroscopiques ont conduit les chimistes d'aujourd'hui » ; on ajoutait que « l'hypothèse sur la source de la matière elle-même des nébuleuses », hypothèse émise par l'auteur en 1874, peut être une légitime extension de « l'hypothèse sur les nébuleuses ».

Pour montrer le rapport qui existe entre les idées exposées ci-dessus et la philosophie de Newton, il est nécessaire de donner quelque idée de la manière dont on comprend la distribution générale de la matière à travers l'espace : rapports dynamiques, composition chimique. Nous négligeons les spéculations des physiologistes grecs, et nous arrivons aux controverses du XVIIe siècle sur ce sujet ; nous trouvons, en opposition apparente avec la théorie du plein soutenue par Descartes et ses partisans, la doctrine de Newton, selon laquelle « les cieux sont vides de toute matière appréciable ». Cette assertion est modifiée ailleurs par cette autre : « Pour que les mouvements des planètes et des comètes soient réguliers et permanents, il est nécessaire de considérer les cieux comme vides de toute matière, excepté peut-être de vapeurs très légères, vapeurs, émanations et effluves provenant des atmosphères de la Terre, des planètes et des comètes, excepté peut-être aussi d'un milieu éthéré excessivement raréfié, de la nature de celui que nous avons déjà décrit ailleurs, etc. » (*Optique*, t. III, question 28.)

Pour comprendre complètement les idées de Newton sur ce sujet, il est nécessaire de comparer avec soin ses divers écrits, comprenant l'Hypothèse de 1675, la première édition des *Principia*, en 1687, la seconde édition, de 1713, et les diverses éditions de l'*Optique*. Cet Ouvrage parut en 1704 ; d'après la préface de Newton, le troisième

Livre, avec les questions annexées, « était formé de Mémoires épars »; cet assemblage avait été fait postérieurement à la publication de la première édition des *Principia*. La traduction latine de l'*Optique*, par le Dr Clarke, publiée en 1706, et la seconde édition anglaise, de 1718, contiennent des additions successives; ces additions sont mentionnées dans les notes de l'édition des *Œuvres* de Newton faite par Horsley et sont importantes à cet égard. En comparant ces diverses éditions, nous pouvons reconnaître sous quelle forme se sont produites les conceptions de l'hypothèse, comment elles se sont accrues et ont été en grande partie incorporées dans les *Principia*.

Dans l'Hypothèse, il imagine un milieu éthéré, se rapprochant beaucoup de la composition de notre air, mais beaucoup plus raréfié, plus subtil et plus élastique. « Il ne faut pas supposer que ce milieu soit une matière homogène, mais qu'il est composé en partie du principal corps flegmatique de l'éther, en partie d'autres esprits éthérés, ce qui ressemble beaucoup à la manière dont l'air est composé du corps flegmatique de l'air, mélangé de diverses vapeurs et exhalaisons. »

Dans son Hypothèse, Newton admet que cet esprit complexe ou éther, qui, en vertu de son élasticité, remplit tout l'espace, est soumis à de continuels mouvements et changements. « Car la nature est une ouvrière qui opère une circulation perpétuelle, engendrant des fluides au moyen de solides, des solides au moyen de fluides, rendant fixes les corps qui étaient volatils et volatils ceux qui étaient fixes; rendant subtils ceux qui sont grossiers et grossiers ceux qui sont subtils; quelquefois, elle fait monter et fixe à la partie supérieure les fluides terrestres, les fleuves et l'atmosphère, et par compensation fait descendre les autres à leur place. Et peut-être le Soleil, comme il imbibe la terre, imbibe-t-il cet esprit copieusement, pour conserver son éclat et empêcher les planètes

de s'éloigner de lui; ceux qui le veulent peuvent aussi supposer que cet esprit y porte le feu solaire et le principe matériel de vie et que les vastes espaces éthérés entre nous et les étoiles sont un dépôt suffisant pour cet aliment du Soleil et des planètes ».

Sir David Brewster estime que Newton, en écrivant ce qui précède, s'amusait à des spéculations extravagantes dont « il nous est permis de sourire [1] ».

Quant à Newton lui-même selon toute probabilité, il ne regardait pas comme déraisonnables les phrases qui ont été condamnées par son biographe; en effet, plus de dix ans après, il disait dans le post-scriptum de sa lettre à Halley, datée de Cambridge, 20 juin 1686 : « Les opinions contenues dans cet Ouvrage, à l'exception seulement des idées concernant la gravitation, n'ont pas manqué de partisans à notre époque »; plusieurs de ces idées ont été exprimées dans les *Principia* que Newton écrivait alors.

Mais ce n'est pas tout : Newton a vu dans la circulation cosmique et dans la convertibilité mutuelle des formes raréfiées et des formes denses de la matière, une loi universelle, et s'élevant à une conception encore plus hardie, qui complète son hypothèse de l'univers, il ajoute : « Le cadre entier de la nature n'est peut-être pas autre chose que les contextures variées de certains esprits éthérés condensés pour ainsi dire par précipitation, de la même manière que la vapeur se condense en eau, ou les exhalaisons en substances plus grossières, quoique avec moins de facilité; ces vapeurs, après s'être condensées, auraient été élaborées et mises en diverses formes d'abord par la main du Créateur, et depuis par le pouvoir de la nature, qui, en vertu du commandement « croissez et multipliez », a complètement imité le modèle qui lui avait été donné

---

(1) Brewster, *Memoirs of Newton*, t. I, p. 121 et 404.

par le grand protoplaste. Ainsi toutes choses peuvent avoir pour origine l'éther. »

Si maintenant nous consultons le troisième Livre des *Principia*, nous trouverons dans la proposition 41 le remarquable argument chimique qui amena Newton à considérer l'éther intersidéral comme composant « le principe matériel de la vie » et « l'aliment des planètes ». Considérant les exhalaisons des queues de comètes, il suppose que les vapeurs ainsi dispersées, étant raréfiées, dilatées et répandues à travers tous les cieux, sont, par l'effet de la pesanteur, amenées dans l'atmosphère des planètes où elles servent à l'entretien de la vie végétale. En outre, comme toute végétation est entretenue par des fluides et qu'elle est ensuite, par l'effet de la décomposition, transformée en solides, qui contribuent à augmenter la masse de la Terre, il conclut que, si ces matières essentielles ne provenaient pas de quelque source extérieure, elles doivent continuellement décroître et à la fin faire défaut. Newton supposait donc que cette portion vitale et subtile de notre atmosphère, si importante, quoique en petite quantité, pouvait être fournie par les queues des comètes ([1]).

([1]) Vapor enim in spatiis illis liberrimis perpetuo rarescit, ac dilatatur; qua ratione fit ut cauda omnis ad extremitatem superiorem latior sit quam juxta capita cometæ. Ea autem rarefactione vaporem perpetuo dilatatum diffundi tandem, et spargi per cœlos universos, deinde paulatim in planetas per gravitatem suam attrahi et cum eorum atmosphæris misceri ratione consataneum videtur. Nam quemadmodum ad constitutionem Terræ hujus omnino requiruntur, idque ut ex iis per calorem Solis vapores copiose satis excitentur, qui vel in nubes coacti decidant in pluviis, et Terram omnem ad procreationem vegetabilium irrigent et nutriant; vel in frigidis montium verticibus condensati (ut aliqui cum ratione philosophantur) decurrant in fontes et flumina : sic ad conservationem marium et humorum in planetis requiri videntur cometæ, ex quorum exhalationibus et vaporibus condensatis, quicquid liquoris per vegetationem et putrefactionem consumitur, et in Terram aridam convertitur, continuo suppleri et refici possit. Nam vegetabilia omnia ex liquoribus omnino crescunt, dein magna ex parte in Terram aridam per putrefactionem abeunt, et limus ex liquoribus putrefactis perpetuo decidit. Hinc moles Terræ aridæ indies

Ces idées ont été formulées dans la première édition des *Principia*, en 1687. Ce ne fut que plus tard que la conception d'exhalaisons s'échappant d'autres corps célestes prit une forme dans la pensée de Newton, comme nous pouvons le voir dans l'*Optique*. Ainsi, dans la première édition de cet Ouvrage, question 11, il considère le Soleil et les étoiles fixes comme de grandes terres, excessivement chaudes et entourées d'atmosphères denses, condensant par leur poids les exhalaisons qui s'échappent de ces corps chauds. Sur cette question il émet, en 1706, l'opinion que le poids d'une telle atmosphère « peut empêcher le globe du Soleil de s'amoindrir, si ce n'est toutefois par l'émission de la lumière ; » dans la seconde édition anglaise, en 1718, nous trouvons une nouvelle addition, formée par ces mots : « et d'une très petite quantité de vapeurs et d'exhalaisons. » Un semblable changement d'opinion se rencontre dans la question portant maintenant le numéro 28 ; nous y lisons « qu'il y a des emplacements (presque) entièrement dépourvus de matière » et aussi que « le Soleil gravite vers les planètes et que les planètes gravitent vers le Soleil sans qu'il y ait entre eux aucune matière (dense) ». Relativement à ces citations, les deux mots entre parenthèses manquent dans l'édition de 1704 et apparaissent pour la première fois dans celle de 1718 ; quant au passage de la même question, que nous avons cité dans une page précédente, il a été ajouté dans l'édition de 1706.

Les questions portant aujourd'hui les n°s 17-24 ont paru pour la première fois dans l'édition de 1718 ; dans le n° 18 il parle du milieu éthéré comme étant « par sa

---

augetur, et liquores, nisi aliunde augmentum sumerent, perpetuo decrescere deberent, ac tandem deficere. Porro suspicor spiritum illum, qui aeris nostri pars minima est, sed subtilissima et optima, et ad rerum omnium vitam requiritur, ex cometis præcipue venire. (Newton, *Principia*, lib. III, prop. XLI.)

force élastique répandu à travers tous les cieux ». A propos de ce milieu « qui remplit adéquatement l'espace », il se demande si « sa résistance n'est pas assez petite pour être négligeable » et si elle altère sensiblement, si peu que ce soit, le mouvement des planètes ([1]). Ainsi, dans l'opinion de Newton, cet éther complexe des espaces interstellaires était composé en partie de matières communes aux atmosphères des planètes et des étoiles, matières dont l'origine et l'importance sont indiquées d'une manière concise dans le paragraphe qui paraît pour la première fois en 1713, seconde édition des *Principia,* troisième Livre, à la fin de la proposition 42, qui a reçu de notables augmentations. Dans cet énoncé, qui sert de supplément à ce qui a déjà été dit en 1687, dans la proposition 41, nous lisons que les vapeurs qui s'échappent aussi bien du Soleil que des étoiles fixes et des queues de comètes peuvent, par l'effet de la pesanteur, tomber dans l'atmosphère des planètes, s'y condenser et y passer à l'état de sels, de soufres (c'est-à-dire de matières combustibles), de teintures, d'argile, de sable, de corail et d'autres substances terrestres ([2]).

La conception de Newton, qui, tout en rejetant à la fois le plein des cartésiens et le vide absolu, imagine que l'espace est rempli d'une matière excessivement ténue à travers laquelle des substances gazeuses peuvent circuler librement entre des mondes éloignés, a trouvé faveur auprès des penseurs modernes, lesquels semblent n'avoir pas eu connaissance des opinions de Newton. En 1842, sir William Grove émet l'idée que le milieu de la lumière et de la chaleur pouvait bien être « une matière répandue dans

---

([1]) Comparer ce passage avec la prop. x, liv. III des *Principia.*

([2]) Vapores autem, qui ex Sole et stellis fixis et caudis cometarum oriuntur, incidere possunt per gravitatem suam in atmosphæras planetarum, et ibi condensari et converti in aquam et spiritos humidos, et subinde per lentem calorem in sales, et sulphura, et tincturas, et limum, et lutum, et argillam, et arenam, et lapides, et coralla, et substantias alias terrestres paulatim migrare. (Newton, *Principia,* lib. III, prop. XLII.)

tout l'univers; » plus tard, en 1843, dans son *Essai on the correlation of Physical Forces,* Chapitre de la Lumière, il conclut, en ce qui concerne l'atmosphère du Soleil et celle des planètes, qu'il n'y a pas de raison « pour que ces atmosphères ne soient pas à l'égard les unes des autres dans un état d'équilibre. » L'éther, matière excessivement ténue, qui existe dans les espaces interplanétaires, et qui est due à l'expansion de toutes ces atmosphères ou de quelques-unes, ou de leurs portions les plus volatiles, fournirait alors la matière servant à transmettre les modes de mouvement que nous appelons lumière, chaleur, etc.; et il est possible que de minimes portions des atmosphères puissent, par des diminutions ou des accroissements graduels, passer d'une planète à une autre planète, en formant un lien de communication matérielle entre les mondes les plus lointains de l'univers. Plus tard, en 1866, dans le discours qu'il prononce comme Président de l'Association Britannique pour l'avancement des Sciences, Grove va encore plus loin : il émet l'idée que la matière diffusée peut servir à l'alimentation de la chaleur solaire, « le Soleil pouvant condenser la matière gazeuse qui voyage dans l'espace, et de la chaleur pouvant se produire ainsi ».

Humboldt, dans son *Cosmos,* considère l'existence d'un milieu résistant dans l'espace, et dit « de cette matière résistante et cosmique » : on peut supposer qu'elle est en mouvement, qu'elle gravite, malgré son extrême ténuité, qu'elle se condense lorsqu'elle se trouve dans le voisinage de la grande masse du Soleil, et qu'elle peut comprendre les exhalaisons des comètes ; à l'appui de cette opinion, il cite la 42[e] proposition du troisième Livre des *Principia.* Il parle ensuite, avec beaucoup de détails, de « la matière vaporeuse des régions infinies de l'espace, soit que dispersée sans limites déterminées elle existe à l'état d'éther cosmique, ou que condensée en masses nébuleuses elle

arrive à se confondre avec les corps agglomérés de l'univers ([1]). » Humboldt cite aussi, au sujet de la même question, l'opinion émise par Arago, dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1842, sur la possibilité de déterminer la densité de la matière excessivement raréfiée qui occupe les régions de l'espace en comparant son pouvoir réfringent avec celui des gaz terrestres ([2]).

En 1854, sir William Thomson publia sa Note sur la densité possible de l'éther luminifère ([3]), dans laquelle il dit que « l'existence d'un milieu de communication matérielle à travers l'espace, jusqu'au corps visible le plus éloigné, est une conception fondamentale de la théorie ondulatoire de la lumière. Que ce milieu soit (comme cela me semble très probable) ou qu'il ne soit pas une continuation de notre propre atmosphère, son existence ne peut être mise en question. » Thomson essaye ensuite de fixer une limite inférieure à la densité du milieu luminifère de l'espace interplanétaire en considérant la valeur mécanique de la lumière solaire; il la déduit de la valeur de la radiation solaire et de l'équivalent mécanique de l'unité de chaleur. Il conclut que « le milieu luminifère est énormément plus dense que ne le serait dans l'espace interplanétaire la continuation de l'atmosphère terrestre, si cette atmosphère allait se raréfiant constamment selon la loi de Boyle, et si la Terre, en repos, à une température constante, avait à sa surface une atmosphère de la densité actuelle. » La Terre elle-même, dans son mouvement à travers l'espace, « ne peut pas déplacer moins de 250 livres de matière ».

En 1870, W. Mattieu Williams publia son très ingénieux ouvrage intitulé : *The fuel of the Sun*, très proba-

---

([1]) *Cosmos*. Traduction anglaise d'Otté, édition Happer, t. I, p. 82, 86.
([2]) *Ibid.*, t. III, p. 40.
([3]) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, t. XXI, part. I; et *Philosophical Magazine*, 1855, t. IX, p. 36.

blement sans avoir eu connaissance de ce qui a été écrit avant lui à l'égard d'un milieu interstellaire; il s'efforce de découvrir la source de la chaleur solaire, le « *Solary fuel* » (le combustible solaire) de Newton. Citons son propre langage : « L'Océan gazeux dans lequel nous sommes plongés n'est qu'une portion de l'atmosphère infinie qui remplit toute la solidité de l'espace, qui relie l'un à l'autre tous les éléments de l'univers, répand parmi eux la lumière et la chaleur et toutes les autres forces physiques et vitales produites par la lumière et la chaleur. » (*Loc. cit.*, p. 5.)

Cependant, depuis Newton jusqu'à présent, personne n'a considéré la matière interstellaire sous le point de vue chimique. En 1874, comme nous l'avons vu, l'auteur, en s'appuyant sur la conception de Humboldt, d'après laquelle la condensation de cette matière donne naissance aux nébuleuses, hasardait cette supposition, d'accord avec les idées de Brodie, de Clarke et de Lockyer. Les éléments chimiques du Soleil et des planètes se sont dégagés d'un milieu éthéré ayant la même composition que notre propre atmosphère, de sorte que, suivant l'expression même employée par Newton dans son Hypothèse, « toutes choses peuvent avoir pour origine l'éther ».

Ce ne fut qu'en 1878 que, en considérant les phénomènes chimiques qui se sont produits à la surface de la Terre dans les temps géologiques dont on se souvient, je fus amené à faire un pas en avant dans cette étude. Tout le charbon désoxydé qu'on trouve dans l'écorce terrestre sous forme de houille ou de graphite et celui qu'on rencontre çà et là à l'état de matière bitumineuse ou charbonneuse proviennent, cela paraît certain, par l'intermédiaire de la végétation, de l'acide carbonique de l'atmosphère.

Nous devons attribuer la même origine à l'acide carbonique de tous les calcaires qui, depuis le commencement de la vie sur notre globe, ont été déposés par les eaux.

Tous les calcaires et toutes les dolomites ont été engendrés par la décomposition subaérienne des roches cristallines et siliceuses, par la formation directe du carbonate de chaux, ou des carbonates de magnésie et des carbonates alcalins, et par leur réaction sur les sels calcaires de l'Océan primitif.

Ces calcaires et ces dolomites, indépendamment des matières charbonneuses, ont pris, séparé et soustrait à la circulation aérienne une quantité d'acide carbonique dont le poids ne peut être évalué à moins de 200 fois celui de notre atmosphère. Il est inadmissible que cette quantité, ou seulement la millième partie, ait pu exister, à une époque quelconque, dans notre atmosphère terrestre, depuis le commencement de la vie de notre planète; on ne peut pas soutenir davantage qu'elle ait été fournie par l'intérieur du globe.

Je fus donc amené à admettre, pour ce carbone, une origine extra-terrestre, et à soutenir que l'acide carbonique a été introduit graduellement dans notre atmosphère, pour combler le déficit causé par les réactions chimiques à la surface de la Terre. Puisqu'il se produit encore aujourd'hui des réactions semblables qui retirent de notre atmosphère cet élément indispensable et le fixent sous une forme solide, il va de soi que, à la surface du globe, l'acide carbonique ne peut être engendré que par les matières organiques en décomposition et par l'industrie; quant aux volcans, ils ne peuvent restituer qu'une partie de ce qui a été primitivement soustrait à l'atmosphère.

En conséquence, si les espaces interstellaires ne fournissaient pas ce gaz aujourd'hui, comme ils l'ont fourni dans le passé, la végétation, et par suite la vie animale elle-même périraient et disparaîtraient de notre globe, faute de cet « aliment des planètes ».

Ces conclusions sont établies par une induction basée

sur les faits de la Chimie et de la Géologie modernes ; mon Rapport, déjà cité dans la première partie de cet essai, les a déjà formulées en 1878 et en 1880. A cette époque, je n'avais pas lu l'Hypothèse de Newton et son remarquable raisonnement contenu dans la 41e proposition du troisième Livre des *Principia*, raisonnement par lequel, autant que le lui permettaient les connaissances chimiques de son époque, il invoquait par anticipation mes propres arguments et montrait comment et de quelle manière l'éther interstellaire peut réellement fournir « l'aliment des planètes » et, dans un certain sens, le principe matériel de la vie.

J'ai essayé de produire, devant la Société scientifique de Cambridge, un historique succinct du développement de cette conception d'un milieu interstellaire, et de montrer que la pensée de deux siècles n'a guère fait que confirmer les idées presque oubliées de Newton. C'est avec des témoignages tout particuliers de reconnaissance que j'ai écrit ces pages dans l'enceinte même du Collège où notre grand philosophe a vécu et travaillé, et où, combinant toute la science de son époque avec une prescience presque divine, il a pu, suivant les paroles du poète, « repenser la grande pensée de la création ».

RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION QU'EXERCENT LES ALCALIS SUR L'OXYDE DE PLOMB ET SUR SES SELS;

Par M. Alfred DITTE.

On sait que le précipité d'oxyde de plomb hydraté donné par les alcalis dans les sels de plomb se dissout dans un excès de la solution alcaline, et que, bouilli avec des les-

sives caustiques, il se transforme en oxyde anhydre; les choses ne se passent pas de la même manière suivant que la liqueur alcaline considérée présente tel ou tel degré de concentration.

I. Prenons, par exemple, une certaine quantité d'hydrate de plomb en suspension dans de l'eau et ajoutons-y peu à peu de la potasse préalablement dissoute dans une portion de la liqueur, de telle façon que l'hydrate ne se trouve jamais en contact avec de la potasse très concentrée; si l'on agite le mélange à plusieurs reprises pendant vingt-quatre heures, on est sûr d'être en présence d'une solution saturée d'oxyde de plomb, qu'il est facile d'y doser. Or on n'observe tout d'abord rien de particulier : la quantité d'hydrate qui se dissout croît régulièrement avec la concentration du liquide, mais bientôt le phénomène change. Si l'on opère à 25°, par exemple, on constate que, lorsque la proportion de potasse dissoute atteint environ 250^{gr} pour 1000^{gr} d'eau, le poids d'oxyde de plomb contenu dans la liqueur diminue légèrement d'abord, pour augmenter ensuite quand la quantité de potasse devient plus considérable; l'ordonnée de la courbe de solubilité éprouve une diminution subite, après laquelle elle croît régulièrement, mais moins vite qu'elle ne le faisait tout d'abord. On observe en même temps que l'hydrate a changé d'aspect et qu'il s'est transformé en petits cristaux microscopiques et transparents. A partir de ce moment, la solubilité continue à croître d'une façon régulière jusqu'à ce que la liqueur renferme environ 400^{gr} de potasse pour 1000^{gr} d'eau; puis de nouveau l'ordonnée subit une diminution brusque, à partir de laquelle elle recommence à s'accroître peu à peu quand on ajoute à la solution des quantités de potasse de plus en plus considérables.

Cette seconde diminution brusque dans la valeur de l'ordonnée de la courbe est accompagnée d'une transformation nouvelle de l'oxyde, qui devient gris jaunâtre en perdant

toute l'eau qui lui était primitivement combinée. Or, d'une part, M. Berthelot a montré qu'en se dissolvant dans une grande quantité d'eau la potasse dégage d'autant plus de chaleur qu'elle est plus concentrée (*Méc. chim.*, t. I, p. 399); d'autre part, la combinaison de l'oxyde de plomb avec la potasse n'est que très faiblement exothermique [+ 0,5 (p. 360); + 1,2 (p. 377)]; si donc on met de l'hydrate de plomb en présence d'une solution de potasse d'un degré convenable de concentration, cette potasse pourra, en vertu du théorème du travail maximum, lui enlever partie ou totalité de son eau, et c'est précisément ce qui a lieu dans le cas que nous venons de considérer: l'hydrate de plomb PbO, HO, mis en contact avec une dissolution de potasse, s'y dissout simplement tout d'abord, mais bientôt, quand la liqueur est assez concentrée, elle le décompose et donne naissance à un nouvel hydrate cristallisé 3PbO, HO, qui se dissout à son tour; le liquide devenant plus riche en alcali, c'est-à-dire capable de dégager plus de chaleur en se combinant à l'eau, l'hydrate 3PbO, HO est transformé en oxyde anhydre qui se dissout dans la liqueur.

Il est facile alors de comprendre les irrégularités, singulières au premier abord, que présente la courbe de solubilité; c'est qu'en effet cette courbe n'est pas unique, mais elle se compose de trois régions distinctes qui correspondent, la première à la solubilité de l'hydrate PbO, HO, la seconde à celle de l'hydrate 3PbO, HO, la dernière à celle de l'oxyde de plomb anhydre.

On peut du reste, suivant la manière d'opérer, obtenir cette déshydratation lentement ou d'une manière rapide. Si on ajoute la potasse peu à peu en prenant soin de la dissoudre préalablement, comme on l'a dit plus haut, on peut avoir une liqueur renfermant 400^{gr} de potasse pour 1000^{gr} d'eau, et dans laquelle l'oxyde 3PbO, HO n'est pas décomposé rapidement à 25°; mais, en abandonnant la

réaction à elle-même, on voit au bout de quelques jours une tache grisâtre, à structure rayonnée, apparaître en un point de la couche blanche d'hydrate, puis cette tache s'étend, très lentement d'ailleurs, son rayon augmentant de $0^m,01$ environ par vingt-quatre heures, jusqu'à ce que l'hydrate soit transformé tout entier. Si, au lieu d'opérer de cette façon, on mélange brusquement la même solution concentrée de potasse avec une certaine quantité d'hydrate PbO, HO délayé dans une petite quantité d'eau, les particules d'hydrate se trouvent simultanément en contact avec la liqueur alcaline concentrée, la masse s'échauffe un peu, mais assez pour déterminer au bout de quelques minutes la déshydratation complète de l'oxyde de plomb.

II. Lorsqu'on veut préparer l'hydrate de plomb avec un sel stable de ce métal, tel que le nitrate, on n'y arrive pas sans quelques difficultés. En ajoutant un faible excès d'ammoniaque, on obtient un précipité grenu, qui, abandonné quelques mois dans l'eau pure, s'y transforme en cristaux très brillants et très nets; ce n'est pas de l'hydrate de plomb, mais un sous-nitrate répondant à la formule $AzO^5PbO, PbOHO$, et dont la densité à zéro est 5,930. On sait du reste que la digestion de ce composé avec de l'ammoniaque en excès ne donne qu'un sous-azotate $AzO^5, 6PbO$.

Quand on emploie, au lieu d'ammoniaque, un faible excès de potasse pour décomposer l'azotate de plomb, on n'obtient tout d'abord que le nitrate basique $AzO^5, 6PbO$; du reste, en le traitant par des dissolutions plus ou moins concentrées de potasse, on observe les mêmes phénomènes qu'avec l'hydrate pur, à cela près que la liqueur renferme bientôt une faible proportion de nitrate de potasse qui ne joue aucun rôle dans la réaction, et que la courbe de solubilité présente une quatrième branche qui correspond à la solubilité du sous-nitrate dans les liqueurs alcalines étendues.

III. Les expériences précédentes ont été faites à 25°.

A toute autre température, on observe la même succession de phénomènes; toutefois la décomposition de l'hydrate de plomb par une liqueur alcaline donnée est d'autant plus facile que la température de cette liqueur est plus haute. En faisant varier dans des limites convenables le degré de concentration des lessives alcalines et leur température, on peut obtenir l'oxyde de plomb sous des apparences très diverses, qu'il est intéressant d'examiner.

IV. *Oxyde hydraté.* — Les sels de plomb décomposés par un excès de potasse donnent un hydrate blanc non cristallisé qui retient $1^{éq}$ d'eau; il se dissout dans la liqueur alcaline, et, dès que celle-ci contient une quantité suffisante de potasse (KO), on voit apparaître de petits cristaux blancs, microscopiques; ces derniers se forment mieux dans des liqueurs concentrées, à la condition toutefois que leur concentration ne dépasse pas une certaine limite (environ 380^{gr} de potasse (KO) pour 1000^{gr} d'eau, à $18°$), à partir de laquelle l'hydrate est entièrement décomposé.

Les mêmes cristaux s'obtiennent bien plus facilement en opérant à chaud; si l'on sature d'hydrate de plomb une liqueur renfermant pour 1000^{gr} d'eau 100^{gr} à 300^{gr} de potasse (KO), en la portant à une température d'autant plus élevée qu'elle sera plus étendue, et si l'on filtre la dissolution chaude, elle abandonne par refroidissement des petits cristaux blancs, transparents, dont la forme est celle d'un prisme hexagonal, dans lequel trois faces sont fréquemment bien plus développées que les faces parallèles; cet hydrate correspond à la formule 3PbO, HO; sa densité à $0°$ est 7,592.

En prenant pour densité de l'oxyde anhydre le plus petit nombre trouvé, 9,1699, la densité moyenne théorique de l'hydrate 3PbO, HO serait 7,559; ce composé est donc formé avec diminution de volume, et la valeur de la contraction est 0,0048.

V. *Oxyde anhydre.* — L'oxyde de plomb anhydre et cristallisé, obtenu par voie humide, peut affecter des apparences très diverses : 1° l'hydrate en excès, chauffé avec une solution alcaline peu concentrée, renfermant environ 130gr de potasse pour 1000gr d'eau, se transforme bientôt en petites paillettes légères d'une teinte jaune verdâtre très peu foncée ; c'est une matière volumineuse, dont la densité à 0° est 9,1699.

2° Si la liqueur est plus concentrée (230gr de potasse pour 1000gr d'eau) et qu'on la fasse bouillir à 103° avec un excès d'hydrate, elle le transforme en petits cristaux jaune de soufre et brillants, dont la densité est 9,2089.

3° Dans une liqueur plus riche encore en potasse (300gr de potasse pour 1000gr d'eau) et chaude, on obtient non plus des paillettes d'oxyde anhydre, mais de petits cristaux allongés, compacts et lourds, dont la densité est 9,8835. Leur couleur est plus foncée ; ils sont jaune légèrement brun, et non plus jaune citron comme les précédents.

4° Nous avons dit que, dans une solution de potasse renfermant environ 400gr de potasse pour 1000gr d'eau, l'hydrate $3PbO, HO$ n'est pas immédiatement décomposé à la température ordinaire, et que c'est seulement au bout de plusieurs jours qu'il commence à se déshydrater. Les cristaux, qui, dans ces circonstances, se forment avec une très grande lenteur, diffèrent notablement de ceux qui viennent d'être décrits : ce sont de larges lamelles brillantes, onctueuses au toucher, qui s'accolent les unes aux autres en formant une masse feuilletée dure et compacte ; elles sont gris verdâtre, et leur densité à 0° est 9,5605.

5° En versant brusquement la même solution à 400gr de potasse pour 1000gr d'eau sur de l'hydrate de plomb, au lieu de concentrer lentement la liqueur alcaline qui le baigne à 15°, l'hydrate perd son eau presque immédiatement; ce sont les mêmes cristaux que les précédents qui se forment, mais en paillettes beaucoup plus petites, plus

minces et plus légères; leur couleur est moins foncée, gris jaunâtre clair, et leur densité plus faible. On trouve pour sa valeur à 0° le nombre 9,3399.

6° Ces cristaux verts peuvent aussi se produire à chaud, mais alors dans une liqueur plus étendue; si l'on prend une solution de potasse en renfermant environ 185gr pour 1000gr d'eau, et si, après lui avoir ajouté de l'hydrate de plomb en excès, on la chauffe de manière à déshydrater complètement cet hydrate, on obtient par refroidissement de longues aiguilles d'un vert presque noir, brillantes, et formées de petits cristaux accolés les uns aux autres; leur densité est égale à 9,4223. La liqueur mère évaporée dans le vide donne des paillettes vert jaunâtre semblables à celles du n° 5.

Cette même liqueur, portée à une température moins élevée, de manière à la saturer d'oxyde de plomb sans décomposer tout l'excès d'hydrate 3PbO, HO, dépose par refroidissement, d'abord quelques cristaux d'hydrate, puis des groupes formés d'aiguilles translucides, jaune de miel, et rayonnant autour d'un point. Ces aiguilles, exposées à la lumière solaire dans la liqueur où elles se sont formées, se colorent peu à peu, verdissent, et finissent par devenir presque noires; l'hydrate 3PbO, HO se colore lui-même, mais bien plus lentement, sous l'influence des rayons solaires.

Les variétés d'oxyde anhydre qui viennent d'être décrites montrent que ce corps est susceptible de pouvoir prendre toutes les nuances, depuis le jaune très peu foncé jusqu'au vert presque noir, en passant par toutes les teintes intermédiaires, mélangées en proportions variables de jaune et de vert. Soumis à l'action de la chaleur, tous ces cristaux éprouvent des modifications analogues; leur teinte se fonce jusqu'à devenir rouge foncé, et par le refroidissement tous prennent la même couleur jaune de soufre; en même temps leur densité s'accroît, et cela d'autant plus

qu'on les a soumis à une température plus haute. Ainsi des paillettes très légères, verdâtres, obtenues à froid et dont la densité est 9,1699, deviennent d'un beau jaune citron après avoir été portées à 160°; elles ont alors une densité égale à 9,4342.

Tous ces cristaux jaunes, jaune verdâtre ou verts, sont transparents quand ils sont minces, et les couleurs qu'ils présentent paraissent dues à leur épaisseur plus ou moins grande. Ils affectent la forme de lames rhomboïdales très aplaties ou de tables rhomboïdales dont l'une des diagonales est environ le triple de l'autre; souvent d'ailleurs ces lames sont brisées au point qu'il n'est plus possible d'en distinguer la forme, surtout quand elles ont pris naissance dans des liqueurs portées à l'ébullition.

7° Enfin l'oxyde de plomb peut se présenter encore sous un aspect tout différent de ceux qui précèdent. Si, à de l'hydrate mis en suspension dans très peu d'eau, on ajoute une solution froide et saturée de potasse, celle-ci s'échauffe en s'hydratant, enlève l'eau de l'hydrate et le transforme en petits cristaux roses. On les obtient plus sûrement en opérant à l atempérature d'ébullition de la potasse saturée : l'oxyde de plomb se dépose alors en belles paillettes rouges ou rose foncé et transparentes; leur forme diffère de celles des cristaux jaunes; ce sont en effet de petits cubes très brillants modifiés par les faces peu développées de l'octaèdre, ou bien des tables minces carrées; leur densité à 0° est 9,3757. Par l'action de la chaleur, leur couleur passe au rouge très foncé, et, si on les a chauffés assez, ils deviennent jaunes après refroidissement; il faut du reste les porter au rouge sombre pour obtenir ce changement de teinte, qui se produit à bien plus basse température avec les cristaux verts, ou jaunes plus ou moins nuancés de vert.

VI. En définitive, l'oxyde de plomb anhydre paraît offrir deux formes limites : 1° dans l'une, il est rouge, cristal-

lisé en cubes ou en lames carrées; 2° dans l'autre, il est sous la forme de lames, affectant l'apparence d'un losange allongé, et il peut présenter, entre le jaune très clair et le vert presque noir, toutes les nuances intermédiaires; sa densité varie en même temps entre des limites assez étendues (de 9,1699 à 9,8835), et ces couleurs diverses paraissent se rattacher aux dimensions des cristaux et aux circonstances dans lesquelles ils se sont formés.

La couleur rouge, d'autant plus foncée que la température est plus haute, appartient à tous les cristaux portés à température élevée, mais elle ne persiste pas après refroidissement, même sur les cristaux appartenant à la variété rose. Quant à la couleur jaune citron, elle est celle que prennent, sans exception, tous les cristaux d'oxyde anhydre, quand, après les avoir suffisamment chauffés, on les a laissés revenir à la température ordinaire.

L'oxyde de plomb garde donc la trace profonde des circonstances dans lesquelles il a pris naissance : ces changements de couleur et de densité en font foi. Indépendamment des deux formes cristallines qu'il peut affecter, il est susceptible de prendre, entre deux états limites fort écartés l'un de l'autre, une infinité de formes intermédiaires qui établissent entre ces deux limites un passage continu, et à chacune d'elles correspond une valeur de la densité et par suite de l'énergie intérieure; il est donc nécessaire, quand on examine les réactions dans lesquelles il intervient, de tenir compte de ces états isomériques spéciaux, comparables à ceux que M. Berthelot a signalés et étudiés dans les sels haloïdes d'argent, et dans un grand nombre d'autres composés.

VII. Nous avons dit (II) que le nitrate de plomb décomposé par la potasse ou par l'ammoniaque ne donne pas immédiatement de l'hydrate d'oxyde de plomb, mais d'abord des sous-azotates. Il en est de même avec beaucoup de sels de plomb : prenons, par exemple, le chlorure; si l'on

ajoute à une certaine quantité de ce composé mis en suspension dans l'eau un peu de potasse, puis qu'on agite, on voit, au bout de quelques instants, toute trace d'alcalinité disparaître dans la liqueur. On peut ajouter ainsi de la potasse peu à peu sans que le liquide bleuisse le papier de tournesol, mais cependant le chlorure de plomb se modifie graduellement; il jaunit légèrement d'abord, puis il augmente de volume et finit par se transformer en une masse blanche qui remplit tout le liquide; dès lors, une petite quantité de potasse suffit pour rendre la liqueur alcaline. Le produit blanc obtenu est formé d'une foule de petites aiguilles fines, transparentes, réunies en petits groupes rayonnés qui s'accolent les uns aux autres : c'est un oxychlorure, qui présente la formule $PbCl, 2PbO$.

Si, après avoir bien lavé cet oxychlorure, pour le débarrasser de toute trace d'alcali et de chlorure de potassium, on le met en suspension dans l'eau, et qu'on le traite de nouveau par de la potasse, les premières portions de cet alcali le font jaunir un peu et gonfler de telle façon qu'il occupe tout le volume du liquide; la liqueur demeure alcaline et contient du chlore que l'on dose aisément avec une liqueur titrée d'argent; on constate alors que, lorsqu'on ajoute successivement de petites quantités de potasse, la quantité de chlore ne varie pas, c'est-à-dire que, tant que la liqueur alcaline n'atteint pas un certain degré de concentration, elle ne décompose pas l'oxychlorure qui se dissout simplement, à raison de 110^{gr} par litre environ, à la température de 19°.

Mais quand la solution est assez riche en alcali, on voit bientôt l'oxychlorure s'altérer; il se colore en gris, et finalement se transforme en paillettes gris jaunâtre d'oxyde de plomb anhydre, qui se rassemblent au fond du vase; cette réaction est rapide, car, l'oxychlorure ne contenant que 7,66 pour 100 de son poids de chlore, il suffit de peu de potasse pour le transformer totalement en chlorure de potassium.

Inversement, quand on traite de l'oxyde de plomb hydraté par du chlorure de potassium à la température ordinaire, la liqueur devient presque immédiatement alcaline, l'oxyde jaunit légèrement, et il augmente de volume par suite de sa transformation en aiguilles d'oxychlorure; à mesure qu'on ajoute du chlorure de potassium, ces aiguilles continuent à se former tant qu'il reste de l'hydrate PbO, HO libre, ou plutôt tant que, grâce à la formation de la potasse, qui est corrélative de la destruction du chlorure de potassium, la liqueur n'est pas arrivée à un degré suffisant d'alcalinité pour décomposer cet oxychlorure. A ce moment-là, en effet, deux réactions sont possibles : d'une part, la décomposition de l'oxychlorure de plomb par la potasse, avec formation de chlorure de potassium et d'oxyde de plomb; d'autre part, la décomposition du chlorure de potassium par l'oxyde de plomb, avec formation d'oxychlorure et de potasse; ces deux réactions inverses déterminent l'établissement d'un état particulier d'équilibre, et il se produit ici ce que j'ai rencontré dans toutes les circonstances analogues. A une température donnée et constante, il existe une infinité de proportions de chlorure de potassium et de potasse capables de se maintenir deux à deux respectivement en équilibre dans la liqueur, en présence du chlorure et de l'oxyde de plomb, qui tendent tous deux à devenir oxychlorure. Ces quantités correspondantes de chlorure de potassium et de potasse qui se tiennent respectivement deux à deux en équilibre à une température donnée, prises pour coordonnées d'un point du plan, se distribuent sur des courbes très régulières, variables avec la température de l'expérience. Ces courbes une fois construites, on peut déterminer *a priori* les quantités de l'alcali et de son chlorure qui se trouvent dans une liqueur donnée mise en présence d'un excès d'oxychlorure, quand toute réaction est terminée. Elles sont en effet fournies par des droites qui, partant de points de l'un des

axes de coordonnées, définis par la composition même de la liqueur initiale, traversent le système des courbes de température égale en restant toutes parallèles à une direction unique, inclinée sur l'axe d'un angle dont la tangente est

$$\text{tang}\,\alpha = \frac{\text{KO}}{\text{KCl}} = \frac{47}{74,5}.$$

L'oxychlorure de plomb qui se produit dans ces circonstances est altérable à la lumière, qui le colore lentement en brun rouge foncé; cette action est lente, et limitée aux parties superficielles de l'oxychlorure directement exposées aux rayons lumineux.

Le chlorure de plomb n'est pas seul à se comporter ainsi sous l'influence des alcalis; le bromure agit de même et j'ai déjà eu (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 1454; *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, p. 226) l'occasion d'étudier sur l'iodure des phénomènes analogues. Enfin, comme on l'a dit plus haut, la formation de composés basiques a lieu aussi avec certains sels oxygénés.

LOI DE CONGÉLATION DES SOLUTIONS AQUEUSES DES MATIÈRES ORGANIQUES;

Par M. F.-M. RAOULT,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

L'abaissement du point de congélation de l'eau, par suite la dissolution dans ce liquide de sels minéraux divers, anhydres ou hydratés, a fait l'objet de plusieurs études sérieuses. Blagden, et plus tard Rüdorff (*Poggendorff's Annalen*, t. CXIV et CXVI) ont établi que l'abaissement du point de congélation est proportionnel au poids de sel dissous dans un poids d'eau constant. La plupart

des écarts observés s'expliquent en admettant que certains sels existent dans les dissolutions à l'état d'hydrates définis. Si l'on multiplie l'abaissement du point de congélation, dû à la dissolution de 1^{gr} de sel dans 100^{gr} d'eau, par le poids moléculaire de ce sel, on obtient l'abaissement du point de congélation correspondant au cas fictif où une molécule saline serait dissoute dans 100^{gr} d'eau. M. de Coppet a remarqué que cet abaissement, qu'il a nommé *abaissement atomique*, est à peu près le même pour divers sels de même genre et de même constitution (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV). Il est, en effet, compris entre — 33°,6 et — 35°,2 pour les chlorures, bromures et iodures de potassium et d'ammonium; entre — 24°,6 et — 27° pour les azotates de potasse et de soude; entre — 15°,3 et — 18° pour les sulfates magnésiens hydratés. Quant aux substances organiques, elles n'ont pas encore été étudiées à ce point de vue.

L'appareil que j'ai employé dans ces recherches est celui qui m'a servi à étudier le point de congélation des mélanges alcooliques et qui a été suffisamment décrit (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXII, avril 1880, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XX). Le volume du liquide soumis à l'expérience est toujours 120^{cc}. Un thermomètre très sensible, observé à distance par un viseur, est fixé bien au milieu de la masse liquide. Celle-ci est constamment agitée par un agitateur automatique en platine. Pour procéder à une détermination, on abaisse lentement la température de la dissolution de quelques dixièmes de degré au-dessous du point de congélation, puis on y introduit, à l'aide d'un fil de platine crochu, une parcelle de la même dissolution préalablement congelée. Aussitôt la sursaturation cesse et la glace apparaît sous la forme de paillettes qui se multiplient et qui flottent dans le liquide. En même temps, le thermomètre remonte rapidement au point de congélation

normal et, si la dissolution est étendue, s'y maintient absolument fixe pendant plusieurs minutes; après quoi la température s'abaisse de nouveau. Il y a donc un *minimum* d'abaissement et c'est ce minimum que je prends pour point de congélation. Pour une même dissolution, on le retrouve toujours exactement le même, à moins de $\frac{1}{200}$ de degré près, pourvu qu'on observe les précautions indiquées plus haut. Le point de congélation de l'eau est déterminé de la même manière, au commencement de chaque série d'expériences.

J'ai fait remarquer, dans le travail précité, que, pour les dissolutions d'alcool qui ne renferment pas plus de deux équivalents d'alcool pour 1^{kgr} d'eau, l'abaissement du point de congélation est proportionnel au poids d'alcool dissous dans un poids d'eau constant.

L'expérience prouve qu'il en est de même pour plusieurs autres substances organiques, en dissolution étendue. Voici quelques-uns des résultats observés :

	Poids de substance dans 100^{gr} d'eau.	Abaissement du point de congélation.	Quotient de l'abaissement par le poids de la substance.
Alcool méthylique..	2,93^{gr}	— 1,39	0,543°
	6,28	— 3,37	0,537
	9,22	— 5,05	0,548
Acide formique.....	2,96	— 1,23	0,415
	5,36	— 2,25	0,420
	8,40	— 3,54	0,421
Acide tartrique....	5,26	— 0,69	0,131
	10,54	— 1,35	0,129
	16,63	— 2,20	0,132
Sucre de canne....	10,62	— 0,55	0,052
	16,25	— 0,85	0,052
	32,07	— 1,73	0,054
	38,46	— 2,31	0,060

Les nombres de la dernière colonne, obtenus en divi-

sant l'abaissement du point de congélation par le poids de la substance dissoute dans 100^{gr} d'eau, sont, comme on le voit, les mêmes pour toutes les dissolutions de même nature, pourvu que cet abaissement ne dépasse pas 2°. On peut donc admettre que la loi formulée par Blagden pour les sels minéraux est applicable aux solutions de matières organiques assez étendues pour se congeler avant — 2° ou (ce qui revient au même, comme on le verra) ne renfermant pas plus de un équivalent de matière pour 1^{kgr} d'eau. Cela permet de ramener à 1^{gr} et, par suite, à un équivalent de matière dissoute dans 100^{gr} d'eau, les résultats trouvés avec des dissolutions étendues d'un titre quelconque.

Au cours de ces expériences, j'ai été frappé d'un résultat singulier; c'est que, si l'on multiplie l'abaissement rapporté à 1^{gr} de substance dissoute dans 100^{gr} d'eau par le poids moléculaire de cette substance, on trouve des nombres fort peu différents les uns des autres et qui sont :

Pour l'alcool méthylique.....	17,3
Pour l'alcool ordinaire.......	17,3
Pour l'acide formique........	19,3
Pour l'acide tartrique........	19,5
Pour le sucre..............	18,4

Des expériences très multipliées m'ont démontré plus tard que ce fait est général.

La généralité d'un pareil résultat, donnant à ces déterminations un caractère exceptionnel d'importance, j'ai repris toutes mes expériences avec des substances aussi pures et aussi exactement dosées que possible. Les dosages ont, dans le plus grand nombre des cas, été faits par pesée directe.

Les dissolutions soumises à l''expérience renfermaient, en général, à peu près un équivalent de matière dissoute dans 1^{kgr} d'eau, quelquefois moins, jamais plus. Les dissolutions non altérables étaient préparées un jour avant l'expérience; les autres l'étaient au moment même. Mal-

gré tous mes soins, je n'ose pourtant présenter tous les nombres trouvés comme définitifs. Quelques inexactitudes peuvent provenir d'un défaut de pureté, d'une erreur de dosage et, parfois, d'une altération de la substance dissoute. Je crois pouvoir affirmer qu'aucune erreur sensible n'est imputable à la mesure même du point de congélation. Les résultats observés sont consignés dans le Tableau suivant.

Substance.	Formule atomique.	Poids moléculaire.	Coefficient d'abaissement.	Abaissement moléculaire observé.	Abaissement moléculaire calculé.
1.	2.	3.	4.	5.	6.
Alcool méthylique	CH^4O	32	—0,541	17,3	17,5
Alcool éthylique.	C^2H^6O	46	0,376	17,3	16,6
Alcool butylique.	$C^4H^{10}O$	74	0,232	17,2	16,0
Glycérine.......	$C^3H^8O^3$	92	0,186	17,1	18,5
Mannite........	$C^6H^{14}O^6$	182	0,099	18,0	18,1
Sucre interverti..	$C^6H^{12}O^6$	180	0,107	19,3	18,5
Sucre de lait....	$C^{12}H^{22}O^{11}$	342	0,052	18,1	18,7
Sucre de canne..	$C^{12}H^{22}O^{11}$	342	0,054	18,5	18,6
Salicine........	$C^{13}H^{18}O^7$	286	0,060	17,2	17,7
Phénol.........	C^6H^6O	94	0,165	15,5	16,1
Pyrogallol......	$C^6H^6O^3$	126	0,129	16,3	18,0
Hydr. de chloral.	$C^2HCl^3O+H^2O$	165,5	0,114	18,9	—
Acétone........	C^3H^6O	58	0,294	17,1	16,5
Acide formique..	CH^2O^2	46	0,419	19,3	21,0
Acide acétique...	$C^2H^4O^2$	60	0,317	19,0	18,7
Acide butyrique.	$C^4H^8O^2$	88	0,212	18,7	17,1
Acide oxalique..	$C^2H^2O^4$	90	0,255	22,9	22,5
Acide lactique...	$C^3H^6O^3$	90	0,213	19,2	18,7
Acide malique...	$C^4H^6O^5$	134	0,139	18,7	20,0
Acide tartrique..	$C^4H^6O^6$	150	0,130	19,5	20,6
Acide citrique...	$C^6H^8O^7$	192	0,101	19,3	20,0
Éther..........	$C^4H^{10}O$	74	0,224	16,6	16,0
Éther acétique...	$C^4H^8O^2$	88	0,202	17,8	17,1
Acide cyanhydr.	HAzC	27	0,718	19,4	20,0
Acétamide......	C^2H^7AzO	59	0,301	17,8	17,7
Urée...........	CH^4Az^2O	60	0,286	17,2	20,0
Ammoniaque....	AzH^3	17	1,117	19,9	18,7
Éthylamine.....	C^2H^7Az	45	0,411	18,5	16,5
Propylamine....	C^3H^9Az	59	0,312	18,4	16,1
Aniline........	C^6H^7Az	93	0,164	15,3	16,0

Observations. — *Les coefficients d'abaissement* (colonne 4), ou abaissements correspondant à 1^{gr} de substance dissoute dans 100^{gr} d'eau, ont été obtenus en divisant chaque abaissement trouvé par le poids de substance dissoute dans 100^{gr} d'eau.

Les abaissements moléculaires observés (colonne 5) ont été obtenus en multipliant le coefficient d'abaissement de chaque substance par son poids moléculaire.

Quant aux abaissements moléculaires calculés (colonne 6), ils ont été obtenus par une méthode qui sera indiquée plus loin.

Les trente corps qui figurent dans le Tableau ci-dessus comprennent les principaux représentants des différents groupes considérés en Chimie organique; il n'y a d'exceptés que les hydrocarbures, dont aucun n'est soluble, et les sels qui ont une manière d'être à part. On y trouve des alcools monoatomiques ou polyatomiques, des sucres, des glucosides, des phénols, des aldéhydes, des acides à fonction simple ou complexe, des éthers, des amides, des ammoniaques composées. Ces corps diffèrent les uns des autres autant par leur solubilité et par leur poids moléculaire que par leurs fonctions chimiques. *Le coefficient d'abaissement* varie considérablement d'un corps à l'autre et dans le rapport de 1 à 20. Cependant l'*abaissement moléculaire* est à peu près constant, comme on le voit dans la 5e colonne du Tableau précédent, et presque toujours compris entre 17 et 20. On peut donc dire : *l'abaissement moléculaire de congélation est sensiblement le même pour tous les composés organiques;* ou, en d'autres termes : *les molécules des différentes matières organiques, dissoutes dans la même quantité d'eau, amènent à peu près le même retard dans son point de congélation.*

Ce résultat prouve à lui seul que les affinités chimiques ne jouent ici qu'un rôle secondaire ou nul. Les molécules des composés organiques semblent simplement séparées par l'acte de la dissolution, comme elles le sont par la

vaporisation, et amenées à un même état, sous lequel elles modifient à peu près de la même manière les propriétés physiques de l'eau. La vaporisation ne séparant pas toujours complètement les molécules des corps, il est naturel de penser que l'acte de la dissolution ne le fait point toujours non plus. C'est vraisemblablement à cette circonstance qu'il faut attribuer les différences observées entre les abaissements moléculaires des corps dissous dans l'eau.

La constitution des corps dissous exerce sur le retard de la congélation de l'eau une influence faible, mais qui semble évidente. On voit, en effet, que l'abaissement moléculaire est presque exactement le même pour tous les composés de même ordre; par exemple, il est très rapproché de 19 pour les acides, de 18 pour les sucres, de 17 pour les alcools. On remarque cependant que certaines substances qui remplissent des fonctions chimiques pareilles, comme l'alcool et le phénol, l'ammoniaque et l'aniline, ont des abaissements moléculaires qui diffèrent entre eux plus que tous les autres.

Il est possible de rendre assez exactement compte des résultats observés en admettant : 1° que l'abaissement moléculaire d'une substance est la moyenne des abaissements dus aux atomes dont elle est composée; 2° que l'abaissement dû à chaque atome dépend de sa nature, mais non de la place qu'il occupe dans les composés.

J'ai calculé quels devraient être, dans cette hypothèse, les abaissements atomiques du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote. Ce calcul est trop simple pour qu'il soit nécessaire de le développer ici; il me suffira de dire que, quels que soient les quatre corps auxquels on emprunte les données nécessaires, on arrive toujours à peu près aux mêmes résultats. La moyenne des nombres ainsi trouvés, et que j'adopte pour *abaissements atomiques* des

éléments qui entrent dans la composition des matières organiques, est présentée ci-après en nombres ronds.

	Poids atomique.	Abaissement atomique de congélation.
Carbone	12	15
Hydrogène...	1	15
Oxygène.....	16	30
Azote	14	30

Au moyen de ces *abaissements atomiques* des élements, il est facile de calculer l'abaissement moléculaire de congélation d'une substance organique quelconque. Il suffit, pour cela, de multiplier chaque atome par l'abaissement atomique qui lui correspond ci-dessus, de faire la somme des produits, et de diviser cette somme par le nombre des atomes. Ainsi : l'abaissement moléculaire A d'un composé correspondant à la formule $C^p H^q Az^r O^s$ est donné par l'expression

$$A = \frac{p \times 15 + q \times 15 + 30 \times r + 30 \times s}{p + q + r + s}.$$

De même, l'abaissement moléculaire d'un isomère, correspondant à un multiple quelconque de la formule précédente, tel que $C^{np} H^{nq} A^{nr} O^{ns}$, est

$$A = \frac{n(p \times 15 + q \times 15 + 30 \times r + 30 \times s)}{n(p + q + r + s)}.$$

De sorte que l'abaissement moléculaire *calculé* est le même pour toutes les substances isomères et ne dépend que de la composition centésimale.

Soit, par exemple, à calculer l'abaissement moléculaire de l'*acide citrique*. Sa formule atomique étant $C^6 H^8 O^7$, le

nombre d'atomes renfermé dans la molécule est 21. L'abaissement moléculaire A est donc

$$A = \frac{6 \times 15 + 8 \times 15 + 7 \times 30}{21}$$

D'où l'on tire A = 20.

Cet exemple suffit pour faire comprendre la méthode de calcul. Les résultats ainsi calculés figurent dans la sixième colonne du Tableau précédent sous le titre : *Abaissements moléculaires calculés.*

Si on les compare aux abaissements moléculaires observés (colonne 5), on trouve qu'ils s'en rapprochent relativement beaucoup.

Pour les corps qui ne renferment pas d'azote, la différence entre les nombres calculés et observés ne dépasse jamais 1,7, c'est-à-dire $\frac{1}{10}$ de la valeur moyenne des abaissements moléculaires observés.

Pour les corps azotés, les différences sont plus considérables. Elles atteignent 2,3 pour les ammoniaques et 2,8 pour l'urée, c'est-à-dire $\frac{1}{7}$ de la valeur moyenne. En ce qui concerne les ammoniaques, ces différences peuvent s'expliquer : il suffit, pour cela, d'admettre que l'ammoniaque, l'éthylamine et la propylamine, en dissolution dans l'eau, sont à l'état d'hydrates d'ammonium, du moins au voisinage de zéro. Et, en effet, en modifiant dans ce sens les formules de ces corps, on trouve des résultats bien plus rapprochés de la vérité. C'est ce que l'on voit ci-après.

		Abaissement moléculaire		
	Formule.	observé.	calculé.	Différence.
Ammoniaque.	AzH^5O	19,3	19,9	—0,6
Éthylamine...	AzC^2H^9O	17,3	19,5	—1,2
Propylamine..	$AzC^3H^{11}O$	16,8	18,4	—1,6

L'écart qui subsiste encore après cette correction, que je

crois fondée, se réduit ainsi à $\frac{1}{10}$ de la valeur moyenne, comme pour les autres corps.

L'accord entre les résultats observés et calculés comme il vient d'être dit permet de présenter les propositions suivantes, non comme une hypothèse vraisemblable, mais comme une formule empirique résumant bien les observations :

1° L'*abaissement moléculaire de congélation d'une substance organique quelconque est la moyenne des abaissements atomiques des éléments dont elle est formée ;*

2° L'*abaissement atomique de chaque élément est le même dans tous les composés organiques ; il est de 15 pour le carbone et l'hydrogène et de 30 pour l'oxygène et l'azote.*

L'étude du point de congélation des dissolutions des matières organiques acquiert, par ce qui précède, une grande importance pratique. Elle pourra servir à vérifier la pureté des corps, à reconnaître le titre de leurs dissolutions, à suivre les altérations lentes qui s'y produisent. Mais son application la plus importante sera LA DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES, dans des cas nombreux où la mesure des densités de vapeur est impossible.

Cette détermination se fait comme il suit : *La formule atomique la plus simple qu'on puisse donner à un composé étant établie, on calcule l'abaissement moléculaire* A *correspondant à cette formule*, comme il a été dit précédemment. (Cet abaissement est, comme l'on sait, le même pour tous les multiples de cette formule). *On divise l'abaissement ainsi calculé* A *par le coefficient d'abaissement* a, *fourni par l'expérience, et le quotient représente le poids moléculaire M du composé ;* ainsi

$$M = \frac{A}{a}.$$

Comme exemple, proposons-nous d'établir le poids moléculaire, c'est-à-dire la formule, de L'ACIDE OXALIQUE. D'après la composition centésimale, cet acide doit nécessairement avoir l'une des formules suivantes :

$$CHO^2 = 45, \quad C^2H^2O^4 = 90, \quad C^3H^3O^6 = 135, \quad \ldots.$$

Le calcul donne pour l'abaissement moléculaire de congélation, correspondant à CHO^2 et à ses multiples, le nombre 22,5 ; on a, en effet :

$$\frac{15 + 15 + 2 \times 30}{4} = 22,5.$$

D'autre part, l'expérience donne, pour le coefficient d'abaissement de l'acide oxalique, le nombre 0°,255.

On a donc, pour le poids moléculaire M de cet acide,

$$M = \frac{22,5}{0,255},$$

d'où

$$M = 88,3.$$

Or, parmi les nombres 45, 90 et 135.... entre lesquels on a à choisir, celui qui se rapproche le plus de 88,3 est évidemment 90, qui correspond à la formule $C^2H^2O^4$. La formule $C^2H^2O^4$ est donc celle qu'il faut adopter pour l'acide oxalique.

On voit, par cet exemple, que *la méthode de congélation* permet de déterminer les poids moléculaires des composés organiques, presque aussi sûrement que celle des densités de vapeur.

Comme l'abaissement moléculaire des composés organiques ne s'éloigne jamais beaucoup de 18,5, on peut, sans grande erreur, poser, dans tous les cas

$$M = \frac{18,5}{a}.$$

Ce qui conduit à la règle suivante, qui est plus simple : *Quand il s'agit d'opter entre plusieurs poids moléculaires multiples les uns des autres, on se décide en faveur de celui qui, multiplié par le coefficient d'abaissement de la substance, donne le produit le plus rapproché de* 18,5. Cette règle est, bien entendu, moins exacte que la précédente; cependant, elle suffit au but qu'on se propose, et je ne connais pas encore de substance organique soluble pour laquelle elle donne un résultat erroné ou seulement incertain.

SUR UN NOUVEAU GLYCOL AROMATIQUE;

PAR M. GUSTAVE ROUSSEAU.

INTRODUCTION.

L'alcool dont l'étude fait l'objet de ce Mémoire a été découvert en cherchant à étendre aux naphtols la réaction du chloroforme sur les phénols, publiée par MM. Reimer et Tiemann.

Il y a quelques années, MM. Kolb et Ost ([1]) observèrent qu'en chauffant le phénate de potasse en présence d'acide carbonique on obtient à volonté, suivant la température de l'opération, de l'acide salicylique ou de l'acide paroxybenzoïque.

En faisant réagir le perchlorure de carbone, en tubes scellés, sur le phénol en solution alcaline, MM. Reimer et Tiemann constatèrent un peu plus tard la formation simultanée d'acide salicylique et d'acide paroxybenzoïque. La nature de l'alcali employé (potasse ou soude) est sans influence sur les résultats ([2]).

Ces chimistes firent connaître en même temps une réaction parallèle à la précédente. En substituant le chloroforme au perchlorure de carbone, ils réussirent à préparer les aldéhydes correspondant aux acides obtenus par le premier procédé ([3]). Ils reconnurent bientôt que la méthode est générale et que, dans ces conditions, tous les

---

([1]) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XI, p. 24.
([2]) *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. IX, p. 1285.
([3]) *Ibid.*, t. IX, p. 824.

phénols monoatomiques donnent deux aldéhydes dans lesquelles le groupe aldéhydique COH se trouve placé respectivement dans les positions ortho et para par rapport à l'oxhydryle OH.

Appliquée aux acides phénols, tels que l'acide salicylique et l'acide paroxybenzoïque, la réaction du chloroforme donne naissance à une nouvelle classe de corps, les acides aldéhydiques (1).

M. Tiemann et ses collaborateurs ont réussi à faire par cette méthode la synthèse d'un grand nombre de composés intéressants, parmi lesquels se trouvent des produits naturels importants : la vanilline, l'acide férulique, l'acide caféique, etc.

Ces divers corps aldéhydiques sont toujours accompagnés de produits de condensation qui sont de véritables matières colorantes. Ainsi, dans l'action du chloroforme sur le phénol, on obtient un corps donnant une solution rouge avec les alcalis et présentant tous les caractères de l'acide rosolique.

M. W. Hoffmann, en traitant par ce procédé le diméthylpyrogallol sodé, a constaté de son côté la formation d'une matière colorante. En remplaçant le chloroforme par le sesquichlorure de carbone, les résultats sont devenus d'une grande netteté. Il a pu isoler un produit identique avec l'eupittone de Liebermann, qu'il a réussi à caractériser comme acide hexaméthylrosolique (2).

La question en était restée à ce point quand j'eus l'idée de la reprendre.

Les auteurs de la réaction n'avaient étudié que les phénols de la série benzénique. Je songeai à l'étendre à d'autres séries, et notamment aux corps à fonction phénolique du groupe de l'anthracène : alizarine, purpurine,

---

(1) *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 1268.
(2) *Ibid.*, t. IX, p. 1455.

xanthopurpurine, etc. J'espérais obtenir ainsi des aldéhydes dont l'oxydation conduirait à des acides existant dans la nature. Les recherches de MM. Schunck et Rœmer ont démontré en effet que la munjistine de Stenhouse n'est autre chose que l'acide purpuroxanthocarbonique, qu'on n'a pu jusqu'ici reproduire artificiellement ([1]).

J'essayai d'abord de réaliser la synthèse directe de cette substance par l'action du perchlorure de carbone sur la xanthopurpurine, préparée d'après les indications de M. Schützenberger, mais je ne pus obtenir par cette voie de résultats satisfaisants. Les difficultés de la préparation et de la purification des diverses oxyanthraquinones qui devaient servir de matière première à mon travail me détournèrent bientôt de mon projet, et je résolus d'essayer l'action du chloroforme sur les naphtols, que l'industrie livre aujourd'hui à très bas prix et dans un état de pureté convenable.

Lorsqu'on fait réagir le chloroforme sur l'α-naphtol en solution alcaline, la liqueur se colore bientôt en vert foncé. La neutralisation par un acide en précipite une résine brune qui paraît identique avec la matière qu'on obtient en chauffant l'α-naphtol avec un mélange d'acide oxalique et d'acide sulfurique, d'après la méthode de MM. Kolbe et Persoz. Ce résultat est dû à la condensation du naphtol et de l'aldéhyde, qui s'unissent pour former une matière colorante analogue à l'aurine. Malheureusement, cette résine est l'unique produit de la réaction. De quelque façon que j'aie cherché à varier les conditions de l'expérience, je n'ai pu réussir à empêcher la résinification totale de l'aldéhyde, dont il m'a été impossible d'isoler des traces.

([1]) *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. X, p. 172.

Ces essais infructueux m'ont amené à tenter l'action du chloroforme sur le β-naphtol, et, cette fois, mes recherches ont été couronnées de succès. Du premier coup, j'ai obtenu l'aldéhyde cherchée. En étudiant de plus près les produits de la réaction, j'ai constaté la formation inattendue d'un glycol provenant de la condensation de deux molécules d'aldéhyde avec élimination d'eau et fixation d'hydrogène.

Le présent Mémoire, consacré à l'histoire du nouvel alcool, est divisé en cinq Chapitres.

1° Étude de la réaction du chloroforme sur le β-naphtol;

2° Propriétés du glycol;

3° Éthers du glycol;

4° Alcali dérivé du glycol. — Alcool monoatomique;

5° Produits d'oxydation et de dédoublement.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de la Sorbonne, sous la direction de M. Troost et de M. Riban, à qui j'exprime ici toute ma reconnaissance pour la bienveillance qu'ils m'ont témoignée, pendant le cours de mon travail.

CHAPITRE PREMIER.

ACTION DU CHLOROFORME SUR LE β-NAPHTOL.

Les phénomènes curieux que j'ai observés dans la réaction du chloroforme sur le β-naphtol m'ont amené à modifier diversement les conditions de l'opération. Les produits obtenus varient, en effet, d'après le degré de dilution des liqueurs et les quantités d'alcali employées.

Dans mes premières expériences, je me suis rapproché des proportions indiquées par MM. Reimer et Tiemann.

J'ai fait dissoudre 30^{gr} de β-naphtol et 45^{gr} de soude caustique dans 250^{cc} d'eau chauffée à 60°. Dans le mélange, je versais peu à peu 40^{gr} à 50^{gr} de chloroforme. La

liqueur se colore bientôt en bleu indigo; puis, au bout de quelque temps, cette teinte vire au bleu verdâtre et devient progressivement d'un brun jaunâtre. Au bout de quatre heures, on distille le chloroforme, et, après avoir saturé l'excès d'alcali par l'acide chlorhydrique, on entraîne l'aldéhyde formée par un courant de vapeur d'eau. Il passe à la distillation des gouttes huileuses, se concrétant dans le réfrigérant en arborescences, tantôt blanches, tantôt d'un jaune pâle. On obtient ainsi l'aldéhyde à peu près pure. Recristallisée dans l'essence de pétrole, elle se présente sous la forme de belles aiguilles réfringentes, fusibles à 77°. Sa solution éthérée, agitée avec du bisulfite de soude, donne un magma de cristaux solubles dans l'eau et régénérant l'aldéhyde par l'action de l'acide sulfurique. En solution dans l'alcool absolu, elle donne avec l'aniline de magnifiques cristaux jaunes, fusibles à 90°. Enfin, sous l'action de la potasse fondante, elle s'oxyde en donnant un acide isomérique avec les divers acides oxynaphtoïques décrits jusqu'à ce jour.

L'aldéhyde, très peu volatile, passe difficilement avec les vapeurs d'eau. Dans l'intention d'en faire une étude plus approfondie, je cherchai à l'obtenir par une méthode qui fournît des rendements plus avantageux. J'avais remarqué le dépôt au fond du ballon d'un magma formé en grande partie de cristaux vert olivâtre, qui constituent la combinaison sodique de l'aldéhyde. Les ayant essorés à la trompe, et mis en suspension dans l'eau, je les neutralisai par un acide. Il se forma aussitôt une masse résineuse, d'où je cherchai à extraire l'aldéhyde par des dissolvants appropriés.

L'alcool, que j'employai tout d'abord, dissout l'aldéhyde en même temps que la résine qui l'accompagne, et laisse une masse blanchâtre, qu'un grand excès du dissolvant ne réussit pas à faire disparaître. L'éther agit de même, ainsi que la benzine. La substance ainsi isolée est

presque insoluble dans tous les dissolvants; elle n'offre plus aucun des caractères propres aux aldéhydes, et je crus, au premier abord, me trouver en présence d'un de ces corps décrits par Bæyer et encore mal étudiés, qui se forment par la condensation des aldéhydes avec les phénols. Quelques réactions curieuses du nouveau produit m'engagèrent à en poursuivre l'étude et à négliger momentanément l'aldéhyde, sur laquelle je me proposais de revenir dans la suite.

La publication récente de M. Kauffmann [1], qui cite ma première communication à l'Académie des Sciences [2], me dispense aujourd'hui d'insister sur ce point d'un intérêt secondaire. Les résultats annoncés par l'auteur allemand corroborent mes premières observations. Mais il a laissé passer inaperçus certains phénomènes remarquables de la réaction, sur lesquels je reviendrai tout à l'heure. Il n'a obtenu, comme moi, qu'une seule aldéhyde, tandis que la théorie de Reimer et Tiemann en fait prévoir deux. Il ne propose aucune explication de cette anomalie apparente. La raison m'en paraît cependant facile à comprendre : en effet, si l'on admet l'hypothèse de M. Græbe sur la constitution de la naphtaline, il est aisé de voir que, avec le β-naphtol, il ne peut y avoir de dérivés monosubstitués que dans les positions ortho ou méta, la position para étant occupée par la liaison des deux noyaux benzéniques. La formation d'une ortho-aldéhyde est donc seule possible [3].

---

(1) *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XV, p. 808.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 133.

(3) En réalité, d'après le schéma de Græbe, la molécule de la naphtaline n'étant pas symétrique par rapport à un axe passant par le sommet β, on doit admettre la possibilité de deux aldéhydes ortho isomériques. Mais il est probable que l'une d'elles peut seule exister à l'état libre, tandis que l'autre, se condensant avec élimination d'eau et fixation d'hydrogène, donnerait naissance au glycol $C^{22}H^{14}O^{5}$.

Quoi qu'il en soit, d'ailleurs, de ces considérations théoriques, le fait qui domine l'étude de la réaction est la formation en proportions considérables, et en dehors de toute prévision, d'un corps à fonction alcoolique sur l'étude duquel se sont concentrés tous mes efforts.

Les rendements sont très variables suivant les proportions de l'alcali. Avec un grand excès de soude caustique, on n'obtient que de l'aldéhyde et des produits résineux. En n'employant, au contraire, que la quantité de soude nécessaire à la saturation du naphtol, il se forme, à côté de l'alcool diatomique et d'une résine riche en hydrocarbures, de faibles quantités d'un alcool monoatomique correspondant, $C^{22}H^{14}O$.

Après de longs tâtonnements, je me suis arrêté, pour la préparation du glycol, aux conditions suivantes, qui donnent des résultats très satisfaisants : on introduit dans un grand ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, 300^{gr} de β-naphtol, 200^{gr} de soude caustique et 4^{lit} d'eau. On chauffe au bain-marie jusqu'à 60°, puis on y introduit par petites portions 200^{gr} de chloroforme. Une vive réaction se déclare aussitôt. Le liquide passe successivement par toutes les phases de coloration signalées plus haut : bleu, vert, jaune verdâtre, et l'on voit se former peu à peu un dépôt jaunâtre. Quand le liquide a pris une teinte jaune, ce qui arrive d'ordinaire au bout d'une heure de chauffe, on y ajoute de nouveau, par petites portions, 100^{gr} de chloroforme et 150^{gr} de soude caustique, en solution dans une petite quantité d'eau. A chaque addition d'alcali, la liqueur reprend une teinte verte, puis se décolore de nouveau. Quand tout a été ajouté, on laisse chauffer encore une heure. Finalement, on distille l'excès de chloroforme ; on essore le précipité à la trompe ; on le lave rapidement à l'eau bouillante pour enlever les dernières traces de la combinaison sodique de l'aldéhyde qui, par sa décomposition rapide à l'air, noircirait le produit ; puis

on le traite par l'alcool bouillant qui dissout une résine brune. On obtient ainsi une poudre d'un blanc gris qu'on peut rendre tout à fait blanche par un dernier traitement à l'éther ou à la benzine. Ainsi préparé, le glycol retient encore une petite quantité d'hydrocarbures peu solubles, qu'on ne parvient pas à enlever par de nouveaux lavages; mais il est suffisamment pur pour la préparation des dérivés.

Pendant toute la durée de l'opération, on observe un dégagement de fines bulles gazeuses qui naissent sur tous les points du dépôt. J'ai recueilli ce gaz sur la mercure, et j'ai pu m'assurer qu'il se compose d'oxyde de carbone pur.

En décolorant par le noir animal l'alcool qui a servi au lavage du produit, et en distillant la majeure partie, on parvient à séparer des aiguilles qui, cristallisées dans la benzine, fondent à 189°, et constituent l'anhydride du glycol primitif. On n'en obtient ainsi que de faibles quantités : 2 pour 100 environ du naphtol employé.

Quant au glycol, en observant avec soin les précautions indiquées, les rendements sont très avantageux. Ils varient d'ordinaire entre 35 et 40 pour 100. Il m'est arrivé une fois d'en obtenir jusqu'à 45 pour 100.

La réaction qui donne naissance à ce corps intéressant est fort complexe. J'ai cherché vainement à en rendre compte par une équation. De quelque facon que l'on combine les formules, le premier membre contient toujours un excès d'oxygène dont on ne peut concevoir la disparition qu'en admettant la production d'un corps plus oxygéné.

J'avais d'abord pensé qu'il devait se former un acide que j'ai longtemps cherché à séparer. Une étude approfondie des produits de la réaction m'a montré qu'il n'en est rien, et que, en dehors des quatre corps signalés plus haut, il est impossible d'isoler autre chose que des résines. L'une, insoluble dans les alcalis, accompagne toujours l'alcool monoatomique et le glycol; l'autre se précipite en même

temps que l'aldéhyde et le naphtol inaltéré, quand on neutralise la liqueur alcaline filtrée par un acide. La première résine contient de 96 à 97 pour 100 de carbone. Soumise à la distillation, elle donne un sublimé d'aiguilles brunes et un dépôt brillant de charbon ; on peut donc l'envisager comme composée en grande partie d'hydrocarbures très condensés. La seconde résine, soluble dans les alcalis, se forme en quantités notables. Débarrassée de l'aldéhyde qui l'accompagne par des traitements répétés à l'essence de pétrole, elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière..............	0,3135
Acide carbonique......	0,5460
Eau..	0,1305

En centièmes :

C....................	47,60
H....................	4,62
O....................	47,78

Il résulte de là que l'oxygène naissant se porte soit sur l'aldéhyde, soit sur le phénol, peut-être sur tous les deux à la fois, pour former ce produit résineux noir très oxygéné. On comprend, par suite, pourquoi il peut se former un glycol dans ces circonstances sans qu'il soit besoin de faire intervenir un corps hydrogénant, comme dans la préparation de l'hydrobenzoïne. L'avidité avec laquelle les phénols et les aldéhydes-phénols, en solution alcaline, absorbent l'oxygène en se résinifiant, suffit à tout expliquer. Cette oxydation profonde d'une partie des produits de la réaction s'accompagne d'une réaction réductrice inverse qui donne naissance à l'alcool.

J'ajouterai que je considère comme probable la formation d'un corps intermédiaire qui, sous l'action de l'alcali, se scinde en alcools aromatiques, oxyde de carbone et résines. C'est à cette destruction progressive qu'il faudrait attribuer

les changements de coloration, qui sont comme les témoins fugitifs de ces transformations moléculaires. Le bleu intense du début correspondrait à la formation du produit intermédiaire soluble dans les alcalis, tandis que la teinte verte, dont l'apparition coïncide avec le moment où la liqueur se trouble, annoncerait le commencement de la décomposition.

En résumé, les produits de la réaction du chloroforme sur le β-naphtol peuvent se diviser en deux groupes. Le premier comprend les quatre corps insolubles dans les alcalis dont se compose le dépôt solide que l'on recueille à la fin de l'opération. Ce sont :

1° Le glycol $C^{22}H^{14}O^2$, qui forme près des quatre cinquièmes de la masse ;

2° L'éther du glycol, répondant à la formule $C^{22}H^{12}O$;

3° L'alcool monoatomique, $C^{22}H^{14}O$. Ce composé ne paraît se former que dans des conditions spéciales, en présence d'un très faible excès d'alcali.

4° Une résine riche en hydrocarbures condensés.

La liqueur alcaline filtrée tient en dissolution, outre une petite quantité de naphtol inaltéré, les corps du second groupe, c'est-à-dire :

1° L'aldéhyde du naphtol $C^{10}H^6 \begin{cases} COH \\ OH \end{cases}$;

2° Une résine contenant jusqu'à 48 pour 100 d'oxygène.

Enfin, pendant toute la durée d'opération, il se dégage de notables quantités d'oxyde de carbone.

Je veux maintenant attirer l'attention sur le phénomène le plus saillant de la réaction : la transformation d'un phénol en un dérivé à fonction alcoolique.

Il semble, au premier abord, presque impossible de concevoir que l'oxhydryle phénolique, si stable d'ordinaire, puisse être éliminé dans un milieu alcalin, en présence d'un réactif aussi peu énergique que le chloroforme.

On sait qu'avec le phénol ordinaire, C^6H^6O, on ne parvient à substituer l'oxhydryle que par l'action du perchlorure de phosphore. Contrairement aux assertions de Laurent et Hoffmann, M. Berthelot a montré qu'en le chauffant en tubes scellés jusqu'à 360° en présence d'ammoniaque, il est impossible de le transformer en phénylamine (1).

D'après les expériences de M. Holdman, il n'en est pas de même pour le β-naphtol. Sous l'action de la chaleur, le chlorhydrate d'aniline le transforme en β-naphtylphénylamine. On obtient de même la β-naphtylamine en faisant passer de l'ammoniaque gazeuse sur le β-naphtol fortement chauffé. Ces procédés ont été rendus industriels par M. Caro, qui les a appliqués en grand à la *Badische anilin und Soda Fabrik*.

M. Graebe est allé plus loin. En faisant bouillir les naphtols avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, il a réussi à préparer leurs éthers par un procédé de tous points semblable à celui que l'on emploie pour obtenir les dérivés correspondants des alcools de la série grasse (2).

Il résulte de ces divers travaux que les naphtols, bien que présentant les allures générales des phénols, s'en distinguent par la facilité avec laquelle leur oxhydryle s'élimine dans des réactions variées. Sous ce rapport, ils offrent une ressemblance singulière avec les alcools, dont ils diffèrent pourtant par tant d'autres caractères.

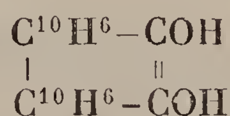
On peut, dès lors, se rendre compte du mécanisme de la réaction qui engendre le glycol $C^{22}H^{14}O^2$.

2^{mol} d'aldéhyde naphtalique, perdant leur oxhydryle à l'état d'eau, par suite de l'action hydrogénante signalée plus haut, échangent leurs atomicités devenues libres pour

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 315.
(2) *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 1849.

former un groupement dinaphtylique, en même temps que les deux groupes formyle, placés très probablement tous deux dans la position ortho par rapport au point de soudure, subissant une transposition moléculaire, se transforment en radicaux $\equiv$COH d'alcools tertiaires.

Ces considérations conduisent à la formule de constitution



$$\begin{array}{l} C^{10}H^{6}-COH \\ \vert \qquad\quad \Vert \\ C^{10}H^{6}-COH \end{array}$$

qui, comme on le verra dans toute la suite de ce travail, rend compte des faits observés dans l'étude du nouvel alcool, et se trouve confirmée par le dédoublement que lui fait subir l'action de la chaux sodée.

CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS DU GLYCOL.

Le glycol obtenu par la méthode décrite plus haut, et redissous à plusieurs reprises dans la benzine, se présente sous l'aspect de petits cristaux blancs, secs et rudes au toucher, à la façon des résines. Il est entièrement insoluble dans l'eau qui ne le mouille pas, très peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme; un peu plus soluble dans l'éther et l'essence de pétrole qui l'abandonne sous forme de fines aiguilles blanches.

On ne parvient que très difficilement à le séparer des dernières traces d'hydrocarbures résineux qui l'accompagnent; aussi les nombres suivants, fournis par l'analyse, sont-ils un peu trop forts pour le carbone :

	gr
Matière employée.......	0,449
Acide carbonique.......	1,416
Eau..................	0,1885

	gr
Matière employée.......	0,3245
Acide carbonique.......	1,026
Eau..................	0,1365
Matière employée.......	0,350
Acide carbonique.......	1,103
Eau..................	0,145

Ce qui donne en centièmes :

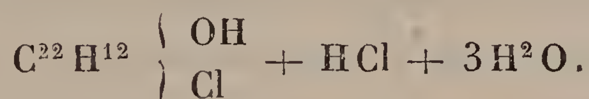
	Expérience.			
	I.	II.	III.	Théorie.
C.....	86,01	86,21	85,94	85,16
H....	4,65	4,67	4,60	4,51

Ce corps est insoluble dans les alcalis. Chauffé au bain-marie avec l'acide sulfurique concentré, il s'y dissout en donnant une liqueur rouge sang qui laisse déposer par refroidissement des cristaux rouges à reflets dorés. Ces cristaux constituent l'éther sulfurique.

Le brome, ajouté goutte à goutte à sa solution dans le sulfure de carbone, donne un précipité d'une belle nuance d'or rouge, formé avec élimination d'une molécule d'eau, et qui renferme 3^{at} de brome.

L'acide bromhydrique fumant le transforme à l'ébullition en un éther monobromhydrique cristallisant avec 1^{mol} d'acide bromhydrique et 3^{mol} d'eau, possédant la formule $C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}\right. + HBr + 3H^2O$.

En tubes scellés à 160°, l'acide chlorhydrique donne la même réaction. On obtient des aiguilles rouges dont la composition est



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. + HCl + 3H^2O.$$

Mis à bouillir avec l'acide iodhydrique (de 1,7 de densité), il se transforme en éther iodhydrique biiodé. C'est

là un fait qui n'a rien d'anormal ; l'iode mis en liberté dans la réaction se porte sur l'alcool, qui présente tous les caractères d'un corps non saturé, en donnant un produit d'addition.

Avec l'acide acétique anhydre, on obtient un éther diacétique, fusible à 192°.

L'acide nitrique, étendu de son volume d'eau, dissout le glycol à l'ébullition et laisse déposer par refroidissement de belles aiguilles rouges d'éther dinitrique, en même temps qu'il se sépare une résine verte qui constitue l'éther mononitrique.

Tous ces composés, à l'exception toutefois de l'éther acétique et de l'éther iodhydrique, présentent un caractère commun. Chauffés avec l'alcool, ils s'y dissolvent d'abord avec une couleur rouge, puis, au bout de quelques instants, la liqueur se décolore. Par refroidissement, il se sépare des aiguilles de l'éther proprement dit du glycol, ayant pour formule $C^{22}H^{12}O$.

Cet éther se forme encore dans d'autres circonstances :

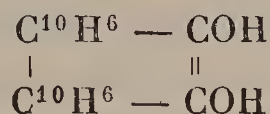
Ayant essayé l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool diatomique, dans l'espoir d'obtenir un dérivé dichloré, il ne s'est formé, contrairement à mon attente, qu'un corps oxydé qui n'est autre que l'anhydride $C^{22}H^{12}O$. Cette déshydratation se produit encore sous l'influence des hydracides, employés en quantité limitée et à température élevée.

J'ai essayé ensuite l'action des oxydants.

La potasse fondante transforme le glycol en une masse brune, poisseuse, sans dégager d'hydrogène, ce qui tient sans doute à ce que la substance noircit en se décomposant à partir de 230°, tandis que l'alcali n'exerce d'ordinaire son action oxydante qu'à une température plus élevée. Le mélange chromique m'a fourni un corps bien cristallisé, probablement une acétone, mais les rendements sont si faibles que je n'ai pu en faire l'étude. En tubes scellés,

l'acide nitrique donne un produit nitré soluble dans les alcalis.

Avec la chaux sodée les résultats sont plus nets. Le glycol se dédouble et on obtient un carbure fusible à 205°, identique avec l'isodinaphtyle de M. Watson Smith. C'est l'argument le plus solide en faveur de la formule

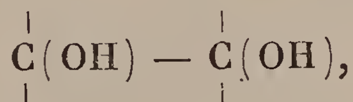


que j'ai proposée dans le Chapitre précédent.

On voit, par cette revue rapide, que le nouvel alcool présente à plusieurs égards de curieuses propriétés.

La facilité avec laquelle il perd 1^{mol} d'eau dans diverses réactions semble le rapprocher des pseudo-alcools découverts par M. Wurtz ([1]). Toutefois, dans ces derniers, l'action des déshydratants est plus profonde et l'hydrocarbure est mis à nu, tandis que je n'ai pu aller au delà de l'éther.

Il est une autre classe de corps avec laquelle ce glycol nouveau offre un parallélisme plus complet. Je veux parler des pinacones, découvertes par MM. Fittig et Stædeler. Ces corps sont caractérisés par le groupement



sur lequel viennent se fixer divers radicaux organiques.

L'action des acides minéraux et de l'acide acétique les transforme facilement en un anhydride, la pinacoline, qui jouit de toutes les propriétés d'un éther. Mais, ainsi que l'a reconnu M. Friedel, il est difficile d'obtenir une déshydratation plus complète et de les scinder en eau et en hydrocarbure, comme c'est le cas pour les hydrates d'amylène et de diallyle ([2]).

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 129.

([2]) *Ibid.*, t. XVI, p. 390.

C'est évidemment là un trait commun entre les pinacones et le glycol que j'ai découvert. L'analogie n'est cependant pas complète.

Le perchlorure de phosphore donne facilement avec la pinacone un mélange de deux chlorures, tandis que, dans les mêmes conditions, je n'ai pu obtenir que l'éther. La pinacoline est réductible par l'acide iodhydrique à 160°. L'éther du glycol ne se réduit pas; il régénère l'éther iodhydrique de l'alcool. D'autre part, la facile décomposition des éthers composés du nouveau glycol par l'alcool bouillant est, je crois, un fait sans précédent. Non moins singulière est cette propriété des éthers chlorhydrique, bromhydrique et sulfurique de cristalliser avec 1^{mol} de l'acide générateur, unie à une ou à 3^{mol} d'eau.

Enfin, différence plus profonde encore, l'alcool n'est pas saturé, ainsi qu'il résulte de la formation des dérivés tribromé et triiodé. C'est un composé incomplet, à la façon des corps de la série allylique, et qui, comme eux, peut se saturer en fixant 2^{at} de brome ou d'iode.

Engendré par une réaction particulière et en quelque sorte paradoxale, il conserve dans ses propriétés une individualité distincte et comme la trace de son origine.

CHAPITRE III.

ÉTHERS DU GLYCOL.

L'action des acides sur le glycol donne lieu à la formation de deux classes d'éthers : les uns formés avec élimination de 1^{mol} d'eau, les autres formés par l'union de 1^{mol} du glycol avec 2^{mol} d'un acide monoatomique, et séparation de 2^{mol} d'eau. C'est la formation des éthers de cette seconde classe qui établit nettement la diatomicité de l'alcool.

Ces combinaisons s'obtiennent facilement par l'union directe de l'acide et de l'alcool sous l'action de la chaleur,

sans qu'il soit, dans la plupart des cas, nécessaire de recourir à l'emploi des vases scellés.

L'histoire de ces éthers va maintenant nous occuper.

ÉTHER BROMHYDRIQUE.

Chauffé à l'air libre, vers 100°, avec un grand excès d'acide bromhydrique fumant, l'alcool s'y dissout en quantités notables en donnant naissance à un liquide rouge foncé [1]. Au bout d'une heure de digestion, on filtre sur de l'amiante. Par refroidissement, la liqueur se décolore, et il se dépose de magnifiques paillettes d'un vert métallique dont l'aspect rappelle celui de la fuchsine. On décante l'acide, puis on reçoit les cristaux sur une plaque de porcelaine dégourdie qu'on abandonne quelque temps sous un dessiccateur, en présence d'acide sulfurique et de chaux vive. Pour achever de dégager les dernières traces d'eau et d'acide, on les place dans le vide pendant un ou deux jours.

Préparé de cette façon, l'éther bromhydrique contient de l'acide bromhydrique et de l'eau de cristallisation. Sa composition correspond à la formule



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}\right. + HBr + 3H^2O,$$

ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

	gr
Matière employée.......	0,461
Acide carbonique.......	0,8647
Eau..................	0,1690
Matière employée.......	0,466
Bromure d'argent.......	0,352

(1) L'acide bromhydrique dont je me suis servi dans ces expériences a été préparé par l'action du brome sur le phosphore rouge en présence de l'eau. Je le dois à l'obligeance de M. Bruneau, préparateur au laboratoire de la Sorbonne.

ou, en centièmes,

	Expérience I.	Expérience II.	Théorie.
C........	51,31	»	51,96
H........	4,07	»	3,93
Br.......	»	32,08	31,49

Ces cristaux ne peuvent être chauffés sans perdre leur eau et leur acide bromhydrique de cristallisation. Lorsqu'on essaye d'en prendre le point de fusion, on voit, bien au-dessous de 100°, se condenser, sur les parois froides du tube, des gouttelettes d'acide bromhydrique fumant.

Dans l'étuve à 100°, on parvient ainsi à chasser l'eau et la majeure partie de la seconde molécule d'acide bromhydrique. Mais la matière subit en même temps une légère altération, ce qui rend inexacts les dosages par perte de poids. Cette altération de l'éther ainsi desséché ressort de l'analyse suivante :

Matière employée.......	0,439
Bromure d'argent.......	0,233

en centièmes :

	Expérience.	Théorie pour $C^{22}H^{12}(OH)Br$.
Br........	23,43	21,45

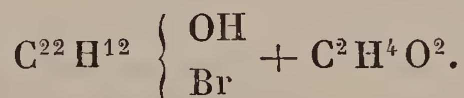
Il y a peu d'exemples de ces singulières combinaisons. M. Bouchardat, en faisant agir les hydracides sur la dulcite à 100°, a obtenu des composés qui cristallisent pareillement avec $1^{éq}$ d'acide et 3^{mol} d'eau. Mais ce ne sont pas là de véritables éthers; il n'y a pas eu élimination d'eau dans leur formation, et, sous l'action d'une température peu élevée, ils régénèrent la dulcite [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 169.

La bromhydrine et la chlorhydrine que j'ai préparées sont, au contraire, des éthers monoacides ; l'action de la chaleur ne peut leur enlever leur second atome de brome ou de chlore; en présence de l'ammoniaque, de l'éthylate de soude, du zinc et de l'acide acétique, etc., elles donnent naissance à des produits de substitution ; enfin, traitées par l'alcool bouillant, elles ne régénèrent pas le glycol primitif ; le produit de la réaction est l'éther $C^{22}H^{12}O$. C'est même là le procédé le plus avantageux pour préparer de grandes quantités de cet anhydride, dont on obtient ainsi des rendements théoriques.

Sous l'action de l'acide acétique glacial, les cristaux de l'éther bromhydrique subissent une transformation non moins curieuse. Ils s'y dissolvent abondamment, et, par refroidissement, il se dépose des lamelles d'un vert bronzé ne renfermant plus d'eau ni d'acide bromhydrique de cristallisation. L'acide acétique, par son action déshydratante, a bouleversé cet édifice moléculaire instable, et la seconde molécule d'acide bromhydrique est devenue libre. Quant à l'éther bromhydrique mis à nu, il s'unit pour cristalliser à 1^{mol} d'acide acétique, en donnant les paillettes vertes, correspondant à la formule



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}\right. + C^2H^4O^2.$$

Chauffés à 100°, ces cristaux commencent à perdre leur acide acétique. Cette facile décomposition montre bien qu'on n'a pas affaire à une acétobromhydrine. D'ailleurs, sous l'action de l'alcool bouillant, ces cristaux se comportent de la même façon que le composé décrit plus haut, en se transformant en éther $C^{22}H^{12}O$.

Séchés dans le vide, ils ont donné à l'analyse :

Matière employée.......	0,369 gr
Acide carbonique.......	0,889
Eau..................	0,139

Matière employée.......	$0^{gr},508$
Bromure d'argent......	0,228
Matière employée.......	0,6045
Bromure d'argent.......	0,2695

en centièmes :

	Expérience			Théorie pour
	I.	II.	III.	$C^{22}H^{13}OBr + C^2H^4O^2$.
C.......	65,66	»	»	6,51
H.......	4,17	»	»	6,92
Br......	»	19,09	18,99	18,48

Ces nombres, un peu faibles pour le carbone et un peu trop forts pour le brome, montrent qu'il est resté dans les cristaux un peu d'acide bromhydrique interposé.

Avant de passer à l'étude des autres composés bromés, chlorés et iodés, je crois utile de signaler en passant les mécomptes que j'ai éprouvés en essayant de doser le chlore, le brome et l'iode par la méthode de Carius. En combinant l'action de l'acide nitrique et du bichromate de potasse, je n'ai pu détruire complètement la matière organique, même après un traitement prolongé en tubes scellés à la température de 250°. Le dépôt formé par le sel d'argent restait mêlé de composés nitrés, et les nombres obtenus étaient beaucoup trop élevés.

C'est ainsi que, pour l'éther bromhydrique, j'ai trouvé 45,27 et 45,24 de brome au lieu de 31,49 ; — pour l'éther chlorhydrique, 34,6 au lieu de 16,94 ; — enfin, pour l'éther iodhydrique, plus facilement décomposable, 61,30 au lieu de 56,53.

Après avoir perdu beaucoup de temps en essais infructueux pour arriver à la destruction complète de la matière organique à l'aide du mélange oxydant, j'ai dû recourir à l'ancien procédé par la chaux, qui m'a donné des résultats satisfaisants.

On voit par là que la méthode de Carius, d'un emploi si commode pour les corps volatils de la série grasse, n'est pas d'une généralité absolue. Elle cesse d'être applicable à certains composés aromatiques très riches en carbone et d'un poids moléculaire élevé.

ÉTHER MONOBROMHYDRIQUE DIBROMÉ.

Lorsqu'on ajoute du brome, goutte à goutte, à la solution du glycol dans le sulfure de carbone, on voit se former aussitôt un précipité jaune orangé à reflets dorés. En même temps, le sulfure de carbone se colore en rouge foncé, et il se dégage des fumées d'acide bromhydrique, provenant d'une réaction secondaire.

Le précipité est jeté sur un filtre, lavé rapidement avec du sulfure de carbone jusqu'à ce que le liquide passe incolore, puis on l'essore entre des doubles de papier buvard et on le fait sécher dans le vide. Le dérivé bromé, obtenu de cette façon, est en feuilles brillantes, rappelant un peu l'aspect de l'iodure de plomb cristallisé, mais d'un ton plus chaud, et douées de reflets rouges d'une intensité remarquable.

Il renferme :

Matière employée......	0,4035
Acide carbonique......	0,740
Eau.................	0,096
Matière employée......	0,723
Bromure d'argent......	0,777

en centièmes :

	Expérience. I.	Expérience. II.	Théorie pour $C^{22}H^{13}OBr^3$.
C........	50,00	»	49,53
H.......	2,64	»	2,43
Br.......	»	45,64	45,03

Ce corps se décompose vers 280° sans fondre. Il est insoluble dans la benzine, le chloroforme, très peu soluble dans le sulfure de carbone. L'acide acétique le dissout faiblement à chaud et le laisse déposer par refroidissement en fines aiguilles d'un rouge orangé.

L'alcool exerce sur lui la même action que sur l'éther monobromhydrique ; mais la transformation s'accomplit avec beaucoup plus de lenteur : il faut chauffer longtemps le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux; encore ne parvient-on jamais de cette façon à éliminer entièrement le brome, dont l'éther retient opiniâtrément les dernières traces.

L'alcool refroidi laisse déposer de belles aiguilles rouges brillantes. J'ai dosé le brome dans un échantillon obtenu en faisant bouillir pendant deux heures le dérivé tribromé avec un grand excès d'alcool.

J'ai trouvé :

Matière employée.....	0,280
Bromure d'argent.....	0,0412

en centièmes :

Br..................	6,26

Soumis à un second traitement à l'alcool bouillant, puis recristallisé dans la benzine, le produit de décomposition de l'éther bromhydrique dibromé cristallise en touffes brillantes, présentant le point de fusion (198°), et toutes les propriétés de l'éther $C^{22}H^{12}O$. Ces cristaux sont encore souillés par la présence de faibles quantités de composés bromés, que des cristallisations répétées ne réussissent pas à lui enlever. C'est ce qui explique pourquoi les nombres fournis par l'analyse sont un peu faibles pour le carbone :

Matière employée.......	0,278
Acide carbonique.......	0,900
Eau..................	0,128

	gr
Matière employée.......	0,472
Acide carbonique.......	1,535
Eau..................	0,2135

en centièmes :

	Expérience.		Théorie pour
	I.	II.	$C^{22}H^{12}O$.
C........	88,41	88,69	90,41
H.......	5,11	5,02	4,11

La réaction qui donne naissance à l'éther bromhydrique dibromé est fort compliquée. Pendant longtemps je n'ai pu comprendre comment, dans ces conditions, il peut se former un dérivé tribromé.

J'ai d'abord pensé que le brome agissait comme déshydratant, ainsi qu'il arrive d'ordinaire pour les alcools d'hydratation. On sait en effet qu'en faisant agir le brome sur l'hydrate d'amylène, 1^{mol} d'eau est mise en liberté, et il se forme du bromure d'amylène $C^5H^8Br^2$.

Si le mécanisme de la réaction était le même dans le cas qui nous occupe, il aurait dû se produire l'un des deux corps $C^{22}H^{12}Br^2O$ ou $C^{22}H^{10}Br^4$, en même temps qu'il se serait séparé de l'eau. Or, je n'ai pu obtenir qu'un composé correspondant à la formule $C^{22}H^{13}Br^3O$, et, même en opérant sur de grandes quantités de glycol, je n'ai pas observé la formation d'une trace d'eau.

Par contre, j'ai constaté le dégagement de fumées blanches d'acide bromhydrique. D'autre part, le sulfure de carbone, agité avec de la potasse pour le débarrasser de l'excès de brome, laisse, par évaporation, un abondant résidu sirupeux d'une couleur foncée, d'où je suis parvenu à extraire une petite quantité d'anhydride.

Toutes ces anomalies s'expliquent facilement, d'après les récents travaux de MM. Carl Hell et Fr. Urich [1].

---

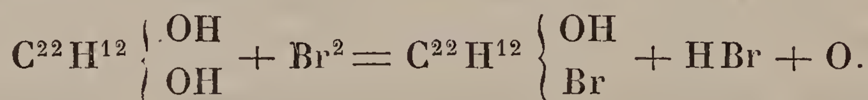
[1] *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XV, p. 293, 987 et 1249.

Ces savants ont reconnu que l'action du brome sur le sulfure de carbone, en présence de diverses matières organiques, donne naissance à des combinaisons de brome, de soufre et de carbone, et à un dégagement d'acide bromhydrique, en même temps que la matière organique subit une transformation profonde.

Avec les alcools primaires, on obtient des aldéhydes ou du moins leurs produits de substitution. Les alcools secondaires fournissent des acétones, tandis qu'avec les alcools tertiaires il y a élimination de OH et formation d'éther bromhydrique, accompagné d'une petite quantité d'anhydride. Cette dernière réaction s'accompagne toujours de la mise en liberté d'un atome d'oxygène qui se porte sur le sulfure de carbone pour donner de l'acide sulfurique.

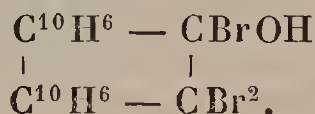
Cette différence si tranchée entre l'action du brome sur les trois classes d'alcools permet de les distinguer facilement. Ce mode de diagnose se recommande surtout pour les alcools tertiaires. Dans le cas du glycol que j'ai fait connaître, ce caractère offre une grande importance et achève de lui assigner sa véritable fonction. Les autres méthodes, et notamment celle de MM. Cahours et Demarçay, fondée sur l'emploi de l'acide oxalique sec, ne m'avaient pas fourni de résultats.

On peut représenter la première phase de l'action du brome sur le glycol en solution dans le sulfure de carbone par l'équation suivante :



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + Br^2 = C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}\right. + HBr + O.$$

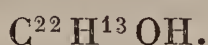
L'oxygène naissant donne de l'acide sulfurique avec le sulfure de carbone, tandis que l'éther monobromhydrique formé tout d'abord se sature en présence de l'excès de brome, en donnant le produit d'addition



$$\begin{matrix}C^{10}H^6 - CBrOH\\ | \qquad\qquad | \\ C^{10}H^6 - CBr^2.\end{matrix}$$

Si cette hypothèse est exacte, on doit retomber sur ce composé par l'action directe du brome sur l'éther bromhydrique. L'expérience a confirmé cette prévision. En ajoutant quelques gouttes de brome à une dissolution de la bromhydrine dans l'acide acétique cristallisable, j'ai vu se former aussitôt un abondant précipité orangé, complètement identique avec le dérivé tribromé préparé par la méthode décrite ci-dessus.

J'ajouterai qu'on peut encore obtenir le même produit par l'action du brome sur l'alcool monoatomique

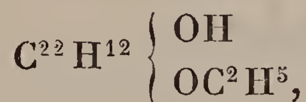


$$C^{22}H^{13}OH.$$

La constitution de ce corps, dont l'existence m'avait d'abord paru contradictoire, se trouve ainsi parfaitement élucidée.

Restait à vérifier si les deux atomes de brome d'addition sont bien unis aux deux carbures des chaînons latéraux, et non au noyau central. Pour cela, j'ai eu recours à l'action de la potasse alcoolique. Au bout de quelques instants de digestion à chaud, tout le brome est éliminé. Il se forme l'éther éthylique qui sera décrit plus loin et qui se produit dans les mêmes circonstances, en opérant sur les éthers bromhydrique, chlorhydrique, iodhydrique, etc.

Remarquons en terminant que la formation de l'éther éthylique



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5,\end{matrix}\right.$$

en partant du composé tribromé, est une preuve nouvelle à l'appui de ma manière d'envisager la constitution de ce composé.

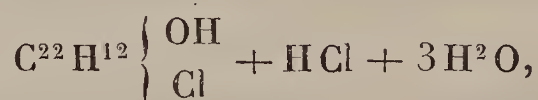
ÉTHER MONOCHLORHYDRIQUE.

Le glycol n'est pas altéré par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant. Pour parvenir à l'éthérifier, il faut le chauffer plusieurs heures en tubes scellés, à une tempé-

rature de 150° à 160°, avec 15 ou 20 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant.

A la sortie du bain d'huile, on trouve les tubes remplis d'aiguilles rouge-brun. Pour les purifier, on les essore, puis on les fait redissoudre dans une grande quantité d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Par un refroidissement lent, on obtient une belle cristallisation d'aiguilles d'un rouge foncé, rappelant l'aspect de l'acide chromique.

C'est la monochlorhydrine du glycol, dont les propriétés sont de tous points semblables à celles de l'éther bromhydrique. Comme ce dernier, elle cristallise avec 1^{mol} d'acide bromhydrique et 3^{mol} d'eau. Sa composition correspond à la formule



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. + HCl + 3H^2O,$$

ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

Matière employée......	$0^{gr},5415$
Acide carbonique......	1,242
Eau	0,232
Matière employée......	0,5298
Chlorure d'argent.....	0,4105
Matière employée......	0,706
Chlorure d'argent	0,494

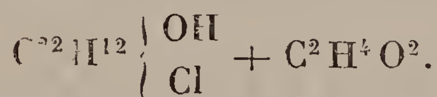
en centièmes :

	Expérience			
	I.	II.	III.	Théorie.
C.......	62,55	»	»	63,01
H......	4,78	»	»	4,76
Cl......	»	17,15	17,34	17,23

Les cristaux de l'éther chlorhydrique sont plus stables que ceux de la bromhydrine. Ils ne commencent à perdre

leur acide chlorhydrique et leur eau de cristallisation qu'un peu au-dessus de 100°. Néanmoins, l'action de l'air humide les altère à la longue. Si on veut les conserver, il faut avoir soin de les renfermer dans des vases scellés, afin d'éviter tout renouvellement d'air. La même précaution est nécessaire pour l'éther bromhydrique, plus altérable encore.

Dissous dans l'acide acétique, l'éther chlorhydrique lui cède son eau de cristallisation, et 1^{mol} d'acide chlorhydrique devient libre. Les cristaux qui se séparent de cette dissolution contiennent, comme ceux de la bromhydrine, 1^{mol} d'acide acétique de cristallisation ; ils ont pour composition



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}\right. + C^2H^4O^2.$$

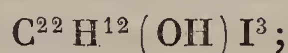
Par toutes ses propriétés, l'éther chlorhydrique se rapproche de l'éther bromhydrique. L'alcool bouillant le décompose avec formation de l'anhydride $C^{22}H^{12}O$. La potasse alcoolique lui enlève son chlore en donnant une éthyline. L'ammoniaque alcoolique le transforme en monamine. Enfin, l'acide acétique et le zinc le réduisent à l'état d'alcool monoatomique, $C^{22}H^{13}OH$.

ÉTHER IODHYDRIQUE.

L'action de l'acide iodhydrique bouillant à 127° donne un éther iodhydrique contenant 2^{at} d'iode d'addition, et dont la constitution est exactement la même que celle de l'éther bromhydrique dibromé. C'est là un fait exceptionnel. L'action de l'acide iodhydrique ne donne d'ordinaire avec les alcools que des composés contenant un seul atome d'iode de substitution. Avec la mannite, MM. Wanklyn et Erlenmeyer ont obtenu l'iodhydrate d'hexylène, et M. de Luynes a trouvé depuis que l'érythrite se réduit de même en iodhydrate de butylène. En traitant le glycol

par le même réactif, M. Maxwell Simpson a obtenu de l'iodure d'éthylène; mais, dans ce cas encore, les deux oxhydryles sont éliminés.

Ici, au contraire, le produit de la réaction a pour formule



$$C^{22}H^{12}(OH)I^{3};$$

c'est un éther monoacide, auquel est venu s'ajouter une partie de l'iode mis en liberté pendant la réduction.

La préparation de ce corps est facile. Il suffit de chauffer pendant une heure au réfrigérant à reflux 10^{gr} du glycol avec 120^{gr} d'acide iodhydrique d'une densité de $1^{o},7$.

On trouve, au fond du ballon, un magma de grains verts cristallins. On décante l'acide qui contient en suspension une poudre grise qui n'a pas été examinée; on enlève l'excès d'iode par un lavage avec une solution d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude, enfin on épuise la masse à plusieurs reprises par l'eau bouillante.

Les cristaux séchés à 100° ont donné à l'analyse :

Matière employée......	$0^{gr},485$
Acide carbonique......	0,699
Eau..................	0,098
Matière employée......	0,410
Iodure d'argent.......	0,4245
Matière employée......	0,5215
Iodure d'argent.......	0,541

en centièmes :

	Expérience			
	I.	II.	III.	Théorie.
C.......	39,38	»	»	39,17
H......	2,24	»	»	1,93
I.......	»	55,88	56,01	56,53

Ce corps ne se décompose qu'au-dessus de 200°. Il est

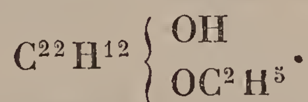
peu soluble dans la plupart des dissolvants, benzine, éther, acide acétique; un peu plus soluble dans le sulfure de carbone et l'alcool. Ce dernier dissolvant n'exerce pas sur lui la même action décomposante que sur les autres éthers déjà étudiés. Il est donc plus stable que ceux-ci. C'est d'ordinaire l'inverse qu'on observe.

Cette stabilité donne lieu à une réaction fort curieuse. Ayant chauffé à 180° en tubes scellés poids égaux de l'éther $C^{22}H^{12}O$ et d'acide iodhydrique, en présence d'une petite quantité de phosphore rouge, en vue d'arriver à l'hydrocarbure fondamental correspondant au glycol, j'ai obtenu une masse résineuse brune qui, épuisée par le sulfure de carbone, a fourni une quantité notable de l'éther iodhydrique biiodé.

Le résultat de cette expérience constitue une anomalie singulière. Dans la plupart des cas, l'acide iodhydrique exerce, à des températures comprises entre 150° et 180°, une action réductrice sur les acétones et les éthers, qu'il transforme en hydrocarbures correspondants.

D'autre part, on s'explique difficilement la formation d'un produit iodé d'addition en présence du phosphore rouge qui devait s'opposer à la formation d'iode libre. Enfin, à une température aussi élevée, l'acide iodhydrique donne généralement lieu à des phénomènes de substitution inverse.

De quelque façon qu'on l'envisage, cet éther iodhydrique est donc un être à part dans la série si peu nombreuse des composés iodés d'addition. Ses propriétés le distinguent nettement des autres éthers du glycol. Il n'a de commun avec eux que sa transformation sous l'influence de la potasse alcoolique, qui le convertit en éther éthylique



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{array}{l}OH\\OC^2H^5\end{array}\right..$$

Cette dernière réaction démontre qu'il possède la même

constitution que son congénère, l'éther bromhydrique dibromé.

ÉTHER SULFURIQUE.

A 100°, l'acide sulfurique dissout abondamment l'alcool diatomique en se colorant en rouge sang. Il ne se forme pas de dérivé sulfo-conjugué; car l'eau reprécipite cette dissolution, et le précipité est insoluble dans les alcalis.

Le produit qui se forme dans cette réaction est un éther sulfurique dont les propriétés ressemblent tout à fait à celles de la chlorhydrine et de la bromhydrine.

Pour le préparer, on chauffe pendant une heure à 100°, au bain-marie, 1 partie de glycol avec 5 parties d'acide sulfurique à 66° B. On obtient ainsi une solution limpide, d'un rouge foncé, qui, refroidie, ne tarde pas à se prendre en une masse d'aiguilles rouges à reflets dorés. On les fait redissoudre dans une grande quantité d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Il se dépose des cristaux d'un beau vert cantharide. On les sépare de l'acide surnageant, on les fait égoutter, puis on les sèche, en les étendant sur une plaque de porcelaine dégourdie qu'on laisse quelque temps sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

On y a dosé l'acide sulfurique en les décomposant par une solution alcoolique de potasse. Après avoir éliminé la majeure partie de l'alcool par évaporation, on a versé de l'eau bouillante sur le résidu. La liqueur filtrée a été neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis précipitée à chaud par le chlorure de baryum.

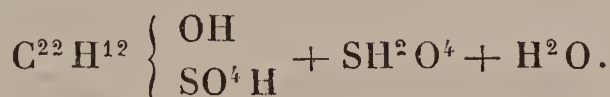
J'ai trouvé :

	gr
Matière employée.......	1,101
Sulfate de baryte.......	1,030

en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
SO^4H^2............	39,34	38,73

Ces cristaux constituent l'éther monosulfurique du glycol. Mais ils contiennent 1^{mol} d'acide sulfurique et 1^{mol} d'eau de cristallisation. Leur composition est représentée par la formule



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{array}{l}OH\\SO^4H\end{array}\right. + SH^2O^4 + H^2O.$$

Dissous dans l'acide acétique, l'éther sulfurique donne de nouveaux cristaux rouges, dans lesquels 1^{mol} d'acide acétique a remplacé l'eau et la seconde molécule d'acide sulfurique. Cette nouvelle combinaison est analogue à celles que nous avons déjà décrites au sujet des éthers chlorhydrique et bromhydrique.

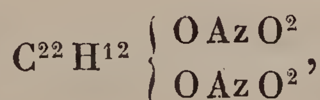
L'alcool bouillant transforme intégralement l'éther sulfurique en anhydride $C^{22}H^{12}O$. La potasse alcoolique donne également le produit de substitution éthylé déjà obtenu avec les autres éthers.

L'histoire de ce dérivé n'offrant aucun intérêt particulier, nous n'y insisterons pas davantage.

ÉTHERS NITRIQUES.

En chauffant le glycol avec de l'acide nitrique d'une densité 1,2 jusqu'à la température d'ébullition, on voit le liquide se colorer progressivement, et une résine fondue vient surnager à la surface de l'acide. Si ce dernier est en grand excès par rapport à la quantité d'alcool employée, cette résine ne tarde pas à disparaître. On filtre alors sur de l'amiante. La solution claire, refroidie lentement, laisse déposer de magnifiques aiguilles rouges, d'un éclat soyeux, fusibles à 190°, en se décomposant avec dégagement de vapeurs nitreuses.

C'est l'éther dinitrique



$$C^{22}H^{12}\left\{\begin{array}{l}OAzO^2\\OAzO^2\end{array}\right.,$$

dont l'analyse a fourni les nombres suivants :

	gr
Matière employée......	0,258
Acide carbonique......	0,633
Eau.................	0,0935
Matière employée......	0,278
Acide carbonique......	0,683
Eau.................	0,087
Matière employée......	0,5345
Azote................	0,0374
Matière employée......	0,512
Azote................	0,0372

en centièmes :

	Expérience.				
	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C...........	66,93	67,12	»	»	66,00
H..........	3,98	3,47	»	»	3,00
Az..........	»	»	7,02	7,28	7,00

Les nombres trouvés concordent avec la formule d'un composé dinitrique et non avec celle d'un éther mononitrique, contenant 1^{mol} d'acide azotique de cristallisation. Cette interprétation s'accorde d'ailleurs avec les propriétés du nouveau dérivé. Chauffé, il ne se décompose qu'à 190^{c}, et, redissous dans l'acide acétique, il cristallise en aiguilles présentant exactement le même point de fusion que celles qui proviennent de la première cristallisation dans l'acide nitrique.

Pour établir ce point d'une façon indiscutable, j'ai dosé l'azote contenu dans un échantillon provenant de la recristallisation dans l'acide acétique.

J'ai trouvé :

	gr
Matière employée......	0,853
Azote	0,0566

en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Az.............	6,64	7,00

La résine verte obtenue en chauffant le glycol en présence d'un faible excès d'acide paraît formée surtout d'éther mononitrique. Pour la purifier, je l'ai fait redissoudre dans l'acide acétique. J'ai obtenu ainsi une masse cristalline d'un rouge intense, fondant à 166° en se décomposant avec dégagement de vapeurs nitreuses.

L'analyse de cette substance a donné :

	gr
Matière employée......	0,2135
Acide carbonique......	0,499
Eau.................	0,0645

en centièmes :

	Expérience.	Théorie pour $C^{22}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\ O\,AzO^2\end{matrix}\right. + C^2H^4O^2$.
C...........	62,34	63,61
H...........	3,35	4,09

On voit, d'après ce résultat, que l'éther mononitrique est impur. Ce déficit en carbone provient sans doute d'une décomposition partielle du produit à la température de 100°, à laquelle on l'avait soumis pour le dessécher.

En présence d'un grand excès d'acide azotique, cet éther mononitrique se dissout pour donner naissance à l'éther dinitrique.

La propriété la plus saillante de ces deux éthers est leur transformation rapide sous l'action de l'alcool bouillant en l'anhydride $C^{22}H^{12}O$.

ÉTHER ACÉTIQUE.

Le chlorure d'acétyle est sans action sur le glycol, du moins à l'ébullition. A plus haute température, et en

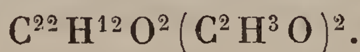
vase clos, il réagirait probablement. Mais dans la crainte d'obtenir ainsi des produits complexes, j'ai préféré réaliser l'acétylisation du glycol par l'emploi d'acide acétique anhydre.

J'ai d'abord opéré en tubes scellés, à une température de 150° à 160°. Je n'ai obtenu ainsi qu'une masse résineuse d'un noir violacé, provenant d'une altération profonde.

En chauffant, au contraire, le glycol au réfrigérant ascendant, pendant une heure, avec huit ou dix fois son poids d'acide acétique anhydre, on obtient des résultats satisfaisants. Le liquide, qui a pris une belle coloration violette, est versé dans un grand excès d'eau froide; au bout de quelque temps, il se sépare une masse pâteuse qu'on traite par une petite quantité d'alcool, pour enlever la matière colorante. Le résidu, convenablement desséché, est repris par la benzine bouillante. Il se dépose bientôt de fines aiguilles soyeuses, semblables à la tyrosine, fusibles à 192°,5. Lorsqu'on a employé un excès de benzine pour dissoudre l'éther, il cristallise quelquefois, par évaporation spontanée, en petits prismes incolores et brillants.

Ce corps est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine. Les alcalis en solution aqueuse ne le saponifient pas.

Sa formule correspond bien à celle d'un éther diacétique



$$C^{22}H^{12}O^{2}(C^{2}H^{3}O)^{2}.$$

Il renferme

	gr
Matière employée.......	0,323
Acide carbonique.......	0,941
Eau..................	0,142

ou, en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
C......	79,44	79,19
H	4,88	4,56

En traitant l'éther bromhydrique par l'acétate de soude, on obtient des aiguilles blanches, très solubles dans la benzine, qui n'ont pas été analysées, mais qui, d'après leur mode de transformation, constituent probablement une monoacétine. Ce corps n'offre d'ailleurs qu'un intérêt secondaire. La production de l'éther diacétique présente au contraire une haute importance, puisqu'elle achève de caractériser la nature diatomique de l'alcool obtenu dans la réaction du chloroforme sur le β-naphtol.

ÉTHER PROPREMENT DIT.

Dans la classe des glycols tertiaires, l'alcool offre moins de stabilité que son éther. C'est ainsi que les pinacones se transforment avec la plus grande facilité en pinacolines, sous l'influence de la chaleur et des déshydratants les plus divers : acides minéraux, acide acétique cristallisable, chlorure d'acétyle, etc.

Il en est de même dans le cas de l'alcool qui nous occupe ; et les circonstances où j'ai pu constater la formation de l'éther sont si variées, qu'il me paraît intéressant de les passer successivement en revue.

On peut les classer en quatre groupes bien distincts :

1° *Action des déshydratants sur le glycol primitif.* — Les chlorures de phosphore agissent dans ce sens, même à froid. C'est en cherchant à substituer l'oxhydryle alcoolique par ces réactifs que j'ai découvert l'éther $C^{22}H^{12}O$, au lieu du dérivé chloré que j'espérais obtenir.

Les hydracides, employés à une température élevée, et en faibles proportions, produisent le même résultat. En chauffant pendant quelques heures à 160°, poids égaux de glycol et d'acide iodhydrique (d'une densité de 1,7) avec un peu de phosphore rouge, j'ai obtenu une assez grande quantité d'anhydride en cristaux.

2° *Action ménagée des réducteurs sur les éthers simples*

du glycol. — En réduisant l'éther chlorhydrique ou bromhydrique en solution acétique, on obtient un alcool monoatomique $C^{22}H^{13}OH$; mais si l'on n'emploie qu'un faible excès de zinc, et qu'on vienne à interrompre la réaction dès que la liqueur est décolorée, le produit se compose en majeure partie d'éther.

3° *Décomposition des éthers du glycol par l'alcool bouillant.* — Deux éthers font seuls exception, à savoir : l'éther iodhydrique et l'éther acétique. Tous les autres subissent une transformation rapide et complète.

4° *Décomposition du chlorhydrate de l'amine sous l'influence de l'alcool à l'ébullition.* — Cette réaction inattendue est sans contredit la plus curieuse de toutes celles qui donnent naissance à l'éther. Nous y reviendrons tout à l'heure en étudiant les propriétés de l'amine.

Enfin, pour être complet, rappelons que, dans la préparation du glycol au moyen du chloroforme et du β-naphtol, on obtient toujours une petite quantité d'éther.

De tous ces modes de préparation, le plus commode consiste à décomposer un éther par l'alcool bouillant. J'ai opéré de préférence sur le bromhydrate, dont la préparation en grandes quantités n'offre pas de difficultés.

La bromhydrine, essorée sur une plaque de porcelaine, était placée quelque temps dans une étuve chauffée à 70°, pour chasser la majeure partie de la seconde molécule d'acide bromhydrique. On la chauffait ensuite avec un grand excès d'alcool bouillant, jusqu'à ce que la coloration rouge du début se fût transformée en une teinte d'un jaune brun clair, ce qui arrive ordinairement après quelques minutes d'ébullition. L'alcool refroidi se remplit bientôt de fines aiguilles qu'on jette sur un filtre, pour les dessécher et les redissoudre dans la benzine bouillante. On obtient ainsi une belle cristallisation d'aiguilles de couleur ambrée, réunies en touffes. Par évaporation spontanée, d'une solution de benzine saturée à froid, il se forme de petits cristaux isolés.

L'éther fond à 198°,5. Il est presque insoluble dans l'alcool froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant. A chaud, il est assez soluble dans l'alcool acétique. Son meilleur dissolvant est la benzine qui, à l'ébullition, en dissout des quantités considérables.

Chauffé au bain-marie avec l'acide sulfurique concentré, il s'y dissout en le colorant en rouge orangé. L'addition d'eau le reprécipite.

L'analyse a donné :

	gr
Matière employée.......	0,355
Acide carbonique.......	1,169
Eau.................	0,148
Matière employée.......	0,243
Acide carbonique.......	0,7985
Eau.................	0,1065

en centièmes :

	Expérience.		
	I.	II.	Théorie.
C.......	89,81	89,66	90,41
H.......	4,68	4,87	4,11

Par l'action de l'hydrogène, on ne parvient qu'assez difficilement à le transformer en alcool monoatomique $C^{22}H^{13}OH$.

L'oxydation par l'acide chronique et l'acide acétique n'a pas fourni de résultats satisfaisants. Je n'ai pu obtenir que des traces d'une poudre blanche, se dissolvant dans les carbonates alcalins avec effervescence. L'insuffisance des rendements m'a fait renoncer à l'étude de cet acide.

Signalons une réaction intéressante. En vue d'obtenir l'hydrocarbure fondamental, j'ai chauffé l'éther en tubes scellés avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127° et du phosphore rouge. Dans ces conditions, les pinacolines se

réduisent en hydrocarbures; la benzopinacoline se transforme ainsi en tétraphényléthane.

Après cinq à six heures de chauffe à 180°, j'ai trouvé le tube tapissé d'une couche noirâtre semblable à de la poix. Après avoir enlevé l'excès d'acide iodhydrique par des lavages à l'eau, j'ai cherché à l'épuiser par l'action successive de l'alcool et de l'éther, qui n'ont enlevé que des matières résineuses. Avec le sulfure de carbone, j'ai réussi à dissoudre la plus grande partie de la masse. J'ai séparé, par filtration, les matières charbonneuses insolubles, et, par évaporation spontanée, il s'est déposé une poudre cristalline d'un vert foncé qui n'est autre que l'éther iodhydrique iodé $C^{22}H^{13}OI^{3}$, déjà décrit.

L'acide bromhydrique à 150° régénère l'éther bromhydrique.

L'ensemble de ses propriétés montre bien que le corps $C^{22}H^{12}O$ est bien l'éther du glycol $C^{22}H^{14}O^{2}$. Il est à ce dernier ce que la pinacoline est à la pinacone.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

En faisant agir la potasse alcoolique sur la bromhydrine et la chlorhydrine, ainsi que sur l'éther tribromé et l'éther iodhydrique, on obtient un produit identique formé de petits cristaux légers ressemblant à des barbes de plume.

Les analyses suivantes montrent que cette substance n'est pas homogène.

Matière employée.......	gr 0,334
Acide carbonique.......	1,0725
Eau..................	0,137
Matière employée.......	0,338
Acide carbonique.......	1,080
Eau..................	0,131

en centièmes :

C.......	87,57 87,13
H.......	4,55 4,01

En traitant ces aiguilles par la benzine à froid, on parvient à séparer ce mélange en deux corps définis. L'un, à peu près insoluble dans la benzine, noircit sans fondre vers 250° ; il paraît identique avec l'alcool monoatomique. L'autre, qu'on obtient par évaporation de la benzine, cristallise en paillettes brillantes fusibles à 144°.

J'ai pensé que la potasse alcoolique agissait ici comme une solution d'éthylate de sodium en déterminant la substitution du groupe oxéthyle au chlore, au brome ou à l'iode. Il y a quelques exemples de ce mode de réaction en Chimie organique. Le chlorure de benzyle, chauffé avec une solution alcoolique de potasse, donne l'éther éthylbenzylique. De même, divers composés chlorés ou bromés de la série allylique, et notamment la trichlorhydrine, la tribromhydrine, le glycide dichloré, le bromure de propylène bromé, se transforment, sous l'action de ce réactif, en éther propargyléthylique.

L'expérience a montré qu'il en est ainsi. Par l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther bromhydrique, j'ai obtenu de nouveau les cristaux, fusibles à 144°, que m'avait fournis le traitement par la potasse alcoolique.

CHAPITRE IV.

I. — Amine dérivée du glycol.

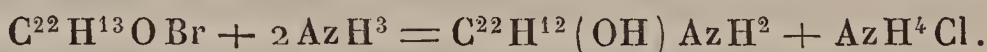
En faisant agir l'ammoniaque alcoolique sur l'oxyde d'éthylène, ou sur la monochlorhydrine du glycol, M. Wurtz a obtenu des bases oxygénées renfermant encore un atome

d'hydrogène typique ([1]). Elles constituent un type mixte, à la fois amine et alcool.

Cette réaction a été étendue aux alcools d'une atomicité plus élevée. En chauffant la glycérine dibromhydrique avec une solution ammoniacale, M. Berthelot a préparé la glycéramine ([2]). Plus récemment, M. Bouchardat a réalisé la formation de la dulcitamine par une réaction toute semblable.

Guidé par les analogies, j'ai pensé que, en traitant par l'ammoniaque alcoolique les éthers simples de l'alcool diatomique dérivé du β-naphtol, je devais obtenir une oxyamine.

J'ai introduit peu à peu, et en agitant, l'éther bromhydrique réduit en poudre dans une solution alcoolique d'ammoniaque. La réaction se fait à froid, conformément à l'équation



$$C^{22}H^{13}O\,Br + 2\,AzH^3 = C^{22}H^{12}(OH)\,AzH^2 + AzH^4Cl.$$

Après une heure de contact, on ajoute de l'eau qui précipite l'amine en flocons jaunâtres et dissout le bromure d'ammonium formé. On jette le précipité sur un filtre, on le lave, et, après l'avoir desséché, on le reprend par la benzine bouillante, qui laisse déposer de belles aiguilles, incolores et brillantes. Si l'on fait usage de benzine commerciale, il importe d'opérer la dissolution en chauffant au bain-marie. En faisant bouillir à feu nu, ou sur un bain de sable, la bénzine brunirait rapidement, et les cristaux d'amine présenteraient une coloration jaune, due à un commencement de décomposition.

L'amine se décompose au-dessus de 200° en noircissant sans fondre. Elle est peu soluble dans l'alcool, assez soluble à chaud dans la benzine.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 898.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 317.

C'est une base faible. Sa solution alcoolique ne bleuit pas le papier de tournesol. Toutefois, chauffée avec les acides, elle s'y combine en donnant des dissolutions colorées en rouge.

L'analyse a donné les nombres suivants :

Matière employée.......	0,314
Acide carbonique.......	0,992
Eau..................	0,133
Matière employée.......	0,530
Azote	0,0206

en centièmes :

	Expérience		
	I.	II.	Théorie.
C......	86,18	»	85,43
H.....	4,65	»	4,85
Az.....	»	3,88	4,53

Pour combiner l'amine à l'acide bromhydrique, on la fait bouillir avec une grande quantité d'acide bromhydrique étendu. On filtre la liqueur bouillante et on la laisse refroidir lentement. On obtient ainsi de magnifiques aiguilles dorées, à reflets verts, auxquelles l'analyse assigne la composition



$$C^{22}H^{12}(OH)AzH^2HBr + HBr.$$

Séché à 100°, le bromhydrate a donné

Matière employée.......	0,484
Bromure d'argent.......	0,392

en centièmes :

Expérience.	Théorie.
34,46	34,39

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 196.

Comme on le voit, ce sel cristallise avec 2^{mol} d'acide bromhydrique, à la façon de l'éther correspondant du glycol. Mais il ne contient pas d'eau de cristallisation et ne se décompose pas sous l'action de la chaleur.

Le chlorhydrate se prépare exactement de la même façon. Il se présente sous forme de feuilles mordorées d'une couleur éclatante. Il est beaucoup moins stable que le chlorhydrate et se décompose partiellement sous l'action de la chaleur, comme le montre l'analyse suivante, faite sur un échantillon séché à 100° :

Matière employée..	0,531
Chlorure d'argent......	0,303

en centièmes :

Cl....................	14,12

La théorie exige pour



$C^{22}H^{12}(OH)AzH^2HCl + HCl$ 18,48

pour



$C^{22}H^{12}(OH)AzH^2HCl$............. 10,28

En ajoutant goutte à goutte une solution de chlorure de platine au chlorhydrate d'amine dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, il se forme un précipité cristallin de chloroplatinate d'une belle couleur orangée. Lavé à l'eau bouillante et séché à 100°, il a donné à l'analyse :

Matière employée.......	0,770
Platine métallique.......	0,151
Matière employée.......	0,943
Platine	0,186

en centièmes :

	Expérience		
	I.	II.	Théorie.
Pt.....	19,61	19,72	19.22

En faisant redissoudre le chloroplatinate dans l'acide chlorhydrique étendu, on peut l'obtenir sous forme de belles aiguilles dorées.

Sous l'action de la chaleur, il se boursoufle considérablement en laissant un résidu de charbon et de platine, et dégageant une odeur désagréable rappelant la corne brûlée.

Avant de quitter ce sujet, signalons une bien curieuse propriété des sels de l'amine.

Chauffés avec une petite quantité d'alcool, le bromhydrate et le chlorhydrate s'y dissolvent en le colorant en rouge. Si à cette solution on ajoute une plus grande quantité d'alcool, et qu'on fasse bouillir pendant quelques instants, on observe le phénomène de décoloration que j'ai déjà décrit à propos des éthers du glycol. En laissant refroidir, la liqueur se remplit d'une bouillie de fines aiguilles dont le point de fusion, le mode de cristallisation et l'ensemble des propriétés établissent la parfaite identité avec l'éther $C^{22}H^{12}O$.

L'alcool, séparé des cristaux par filtration, présente une forte réaction acide. Évaporé au bain-marie, il laisse un résidu sirupeux incristallisable. Ce résidu est soluble dans l'eau. J'en ai chauffé une portion avec de la potasse, et j'ai constaté un faible dégagement d'ammoniaque. A une autre portion, j'ai ajouté du chlorure de platine qui n'a produit aucun précipité. Il ne s'est donc pas formé de chlorhydrate d'ammoniaque. Comme on ne remarque pas non plus de dégagement d'azote pendant la réaction, il faut admettre la production de quelque composé azoté mal défini, peut-être un produit de la série du cyanogène. Je présente, bien entendu, cette hypothèse sous les réserves les plus expresses.

Quelque explication que l'on puisse proposer de cette anomalie, la décomposition intégrale des sels de l'amine en éther du glycol, sous l'influence de l'alcool bouillant,

n'en reste pas moins un fait expérimental. C'est, je crois, le premier exemple d'une transformation de ce genre. A ce titre, il mérite d'appeler l'attention.

II. — Alcool monoatomique.

Dans la réaction du chloroforme sur le β-naphtol, il se forme, comme on l'a vu, à côté du glycol, divers autres produits, parmi lesquels j'ai cité un alcool monoatomique.

On ne l'obtient d'ordinaire en quantités appréciables qu'en opérant avec une proportion d'alcali à peine supérieure à la quantité nécessaire pour saturer le naphtol employé. Il est toujours accompagné d'une résine très riche en hydrocarbures condensés.

Ces deux corps ayant à peu près la même solubilité, il est presque impossible de débarrasser l'alcool des impuretés qui le souillent : c'est ce qui explique pourquoi l'analyse a donné pour le carbone des nombres trop forts de près de 2 pour 100.

J'ai trouvé :

Matière employée.......	0,217
Acide carbonique	0,728
Eau..................	0,1015

en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
C.......	91,47	89,79
H	5,19	4,75

Ce corps est peu soluble dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique; il est presque insoluble dans le sulfure de carbone. Il se décompose vers 260° sans fondre.

Sa fonction alcoolique a été établie par la formation d'un éther acétique. Pour obtenir ce dérivé, il suffit de faire bouillir l'alcool pendant deux heures au réfrigérant

à reflux avec un mélange à poids égaux de chlorure d'acétyle et d'acide acétique cristallisable.

Il se forme un dépôt cristallin qu'on purifie en le redissolvant dans la benzine.

Ainsi préparé, l'éther acétique est en petits cristaux rosés, se décomposant vers 280°, peu solubles dans l'alcool, passablement solubles dans la benzine bouillante.

Ils renferment :

Matière employée.......	0,329
Acide carbonique.......	1,020
Eau.................	0,151
Matière employée.......	0,3255
Acide carbonique.......	1,0115
Eau.................	0,138

ou, en centièmes :

	Expérience.		
	I.	II.	Théorie.
C.....	84,49	84,75	85,68
H.....	5,08	4,72	4,75

Les rendements en alcool monoatomique sont si faibles, et les conditions de sa production si incertaines, que j'en avais abandonné depuis longtemps l'étude, lorsque, dans ces derniers temps, j'ai réussi à l'obtenir par une autre voie.

J'ai constaté, en effet, que, par l'action des agents réducteurs sur l'éther chlorhydrique ou bromhydrique du glycol, il se forme un composé qui, d'après ses propriétés, paraît identique avec lui.

En faisant bouillir pendant deux ou trois heures, avec un grand excès de poudre de zinc, une dissolution de l'éther bromhydrique dans l'acide acétique à 8° B., on voit la liqueur se décolorer progressivement. Quand la

teinte rouge a complètement disparu, on ajoute de l'eau, on recueille le magma sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, puis, après l'avoir desséché avec soin, on l'épuise à plusieurs reprises par la benzine bouillante.

L'alcool cristallise en belles aiguilles soyeuses, d'un blanc jaunâtre, se décomposant à 260°, et présentant les mêmes caractères de solubilité que l'alcool monoatomique provenant de la réaction du chloroforme sur le β-naphtol.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

Matière employée.......	0,239
Acide carbonique	0,7905
Eau..................	0,095
Matière employée.......	0,195
Acide carbonique	0,640
Eau..................	0,088

en centièmes :

	Expérience.		
	I.	II.	Théorie.
C	90,21	89,51	86,79
H......	4,43	5,01	4,76

Chauffé en tubes scellés avec l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique, cet alcool donne naissance à des éthers rappelant par leurs vives couleurs les éthers correspondants du glycol.

L'acide azotique bouillant le transforme pareillement en magnifiques aiguilles dorées d'éther nitrique. Ces différents dérivés se dissolvent à chaud dans l'alcool, en subissant une décomposition du même genre que les éthers déjà décrits. D'après son mode de formation, le produit de la réaction est peut-être le carbure $C^{22}H^{12}$.

Malheureusement, le temps ne m'a pas encore permis de préparer des quantités suffisantes de ces composés et de les soumettre à une étude approfondie. Je me propose de

continuer ces recherches, qui promettent des résultats intéressants.

CHAPITRE V.

PRODUITS D'OXYDATION ET DE DÉDOUBLEMENT.

I. — *Action de l'acide chromique.*

Malgré de pénibles efforts, je n'ai pu réussir à oxyder le glycol d'une manière satisfaisante. *A priori*, d'ailleurs, son caractère d'alcool tertiaire ne permettait guère d'espérer l'oxydation des deux chaînons latéraux. Des essais de ce genre peuvent être couronnés de succès quand on opère sur un carbure, une quinone ou un alcool primaire; mais non dans le cas d'alcools secondaires ou tertiaires. On sait en effet que ces derniers se dédoublent à l'oxydation en donnant des acétones contenant moins d'atomes de carbone que l'alcool générateur.

Le premier oxydant dont j'ai fait usage est le mélange chromique. Pour l'oxydation des alcools, on recommande, afin de ménager l'action, de n'employer ce mélange que dans un grand état de dilution (10 parties d'eau pour 1 partie d'acide).

Dans ces conditions, je n'ai pu observer aucune réaction. Après une ébullition prolongée, le glycol s'était coloré en rouge, par suite de la formation de quelques produits résineux, mais l'attaque était insignifiante.

J'ai dû recourir à l'emploi d'un mélange plus concentré. Sur 1 partie du glycol, j'ai fait réagir 4 parties de bichromate de potasse et 6 parties d'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau. En chauffant légèrement, une vive réaction se déclare; il se dégage des torrents d'acide carbonique. Une fois commencée, la réaction continue d'elle-même, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. L'effervescence terminée, on ajoute de l'eau, on recueille sur un filtre la masse rouge chromifère qu'on lave à l'eau

bouillante. Après l'avoir séchée, on la traite par la benzine bouillante qui, par évaporation, laisse déposer quelques petits cristaux fortement colorés.

Par de nouvelles cristallisations, on obtient des aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 188° et volatiles sans décomposition; le rendement est très faible. En partant de 50gr de glycol, j'ai obtenu moins de 0gr,3 de produit.

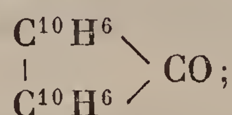
L'analyse m'a donné :

Matière employée......	0,195
Acide carbonique......	0,6395
Eau................	0,795

en centièmes :

	Expérience.	Théorie pour $C^{28}H^{12}O$.
C..........	89,44	90,00
H..........	4,52	4,28

D'après son mode de formation, ce corps doit être une acétone ayant pour formule



ce serait alors la dinaphtylène-acétone.

Je ferai observer d'ailleurs que, les dérivés du dinaphtyle n'ayant pas encore été obtenus, la formation d'un composé de cet ordre, par oxydation du glycol, ne pouvait apporter aucun éclaircissement sur la structure intime de ce dernier.

II. — *Action de l'acide nitrique.*

Mes essais pour doser le chlore, le brome et l'iode dans les dérivés du glycol par la méthode de Carius, avaient appelé mon attention sur la grande résistance du noyau aromatique à l'action de l'acide nitrique. De là me vint l'idée

de tenter l'oxydation par cet acide, non plus en vases ouverts, puisqu'on n'obtient de cette façon que des éthers nitriques, mais en tubes scellés et à haute température.

Avec l'acide nitrique ordinaire, l'action oxydante ne se produit qu'à une température comprise entre 160° et 170°. La majeure partie de la matière se brûle en donnant de l'acide carbonique, et il se forme une très petite quantité d'un corps jaunâtre. L'acide nitrique fumant donne les mêmes produits, mais la réaction s'opère déjà à 100°.

Le produit jaune se décompose, sous l'action de la chaleur, en dégageant des vapeurs nitreuses. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, qu'il colore en jaune clair. Il se combine aux alcalis et aux carbonates alcalins en donnant des solutions rougeâtres. Il appartient très probablement à la classe des corps nitrés décrits par MM. Chancel, V. Meyer et Ter Meer. J'ai dû renoncer à en poursuivre l'examen. La violence de la réaction qui lui donne naissance est telle, qu'elle amène presque toujours la rupture des tubes scellés, alors même qu'on a eu soin de n'opérer que sur de faibles quantités de matière; et, dans les expériences réussies, on n'obtient que *des quantités insignifiantes de produits*.

III. — *Action de la chaux sodée.*

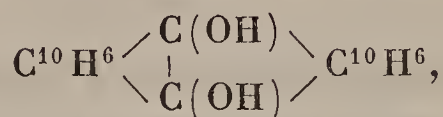
Après avoir perdu beaucoup de temps dans ces essais, je me suis enfin décidé à recourir à l'action de la chaux sodée.

Dans certains cas, ce réactif s'empare des carbones latéraux et met à nu le noyau aromatique. C'est par ce procédé que M. Graebe a pu déterminer la constitution respective du phénanthrène et de l'anthracène.

J'avais hésité longtemps entre deux formules également probables qui, l'une et l'autre, rendaient compte des réac-

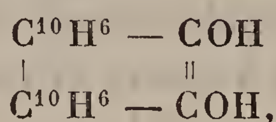
tions du glycol et expliquaient pourquoi il se comporte comme un corps non saturé.

L'une,



en fait l'alcool correspondant à un hydrocarbure ayant la structure de l'anthracène, où deux groupes naphtylènes $C^{10}H^{6}$ seraient reliés par deux atomes de carbone.

L'autre,



lui attribue la constitution d'un glycol du naphtanthrène, où les deux noyaux de la naphtaline seraient liés entre eux comme dans le dinaphtyle.

Dans la première hypothèse, la chaux sodée, au rouge, s'emparant des deux carbures alcooliques, devait scinder la molécule en formant de la naphtaline.

Si, au contraire, la seconde formule proposée était exacte, il fallait s'attendre à obtenir du dinaphtyle ou un isomère de ce carbure.

Le glycol, mélangé intimement avec quinze fois son poids de chaux sodée en poudre, a été chauffé au bain d'huile à une température de 320-330°. Au bout de peu de temps, on voit se déposer dans le col de la cornue quelques aiguilles fusibles à 188°, et paraissant identiques avec le composé obtenu par l'action du mélange chromique. La masse restée au fond de la cornue est portée ensuite brusquement au rouge, dans un tube à combustion. On obtient ainsi un sublimé jaune rougeâtre.

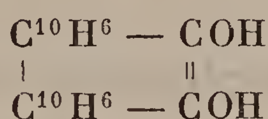
Pour le purifier, on le fait redissoudre dans l'alcool. Par refroidissement, il se sépare de belles lamelles jaunâtres, qu'on peut obtenir parfaitement blanches par une nouvelle sublimation. Cet hydrocarbure fond vers 204°-205°;

il est peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus soluble dans la benzine. Il donne avec l'acide picrique une combinaison rouge, fusible à 196°. Quand il n'a pas été entièrement purifié par sublimation, il se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une dissolution bleuâtre, virant successivement au vert et au brun.

Toutes ces propriétés correspondent à celles de l'isodinaphtyle décrit par M. Watson Smith, et qu'il a découvert en faisant passer les vapeurs de naphtaline à travers un tube chauffé au rouge [1].

Le dinaphtyle de M. Lossen [2], obtenu par l'action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique sur la naphtaline, présente un point de fusion bien plus bas (154°), et des propriétés toutes différentes.

La formation d'isodinaphtyle par l'action de la chaux sodée, au rouge, démontre l'existence d'un noyau dinaphtylique dans le glycol, dont la constitution peut dès lors être représentée par le schéma



En terminant, je signalerai une autre conséquence de la réaction de la chaux sodée.

D'après ce que j'ai dit au Chapitre premier, il est probable que la liaison des deux groupes naphtyle s'opère entre les atomes de carbone primitivement unis à l'hydroxyle phénolique. Il suit de là que l'isodinaphtyle est très probablement un dérivé β-β. Le dinaphtyle de Lossen, dont la synthèse a été réalisée par l'action du sodium sur l'α-monobromo-naphtaline, présenterait, au contraire, le groupement (α-α). Enfin on peut concevoir l'existence d'un

---

(1) *Chemical News.*
(2) *Zeitschrift für Chemie,* nouvelle série, t. III, p. 419.

troisième isomère (α-β), qui n'est pas connu avec certitude.

CONCLUSION.

Résumons les traits principaux du présent travail.

I. J'ai constaté que, pour les phénols du groupe de la naphtaline, la réaction de Reimer et Tiemann donne des résultats imprévus.

L'α-naphtol, traité par cette méthode, ne fournit pas d'aldéhyde.

Avec le β-naphtol, on n'en peut obtenir qu'une seule; mais elle est accompagnée d'autres corps plus intéressants, sur lesquels ont porté mes recherches.

II. Le produit principal de la réaction est un glycol aromatique $C^{22}H^{14}O^{2}$.

Ce mode de formation d'un alcool en partant d'un phénol est un fait nouveau, en désaccord apparent avec les notions que nous possédons sur les propriétés générales des phénols.

III. J'ai cherché à expliquer le mécanisme de cette synthèse en m'appuyant sur des travaux récents, tendant à prouver que, dans les naphtols, l'oxhydryle est facilement remplaçable sous l'influence d'agents peu énergiques.

La formation de l'alcool $C^{22}H^{14}O^{2}$ implique une action réductrice, qui, au premier abord, paraît difficile à admettre dans les conditions de l'expérience. J'ai réussi à lever cette objection, en montrant qu'il y a toujours production d'une résine très oxygénée. Le chloroforme, en présence des alcalis, ne pouvant fournir d'oxygène naissant, il s'ensuit que cette oxydation d'une portion du naphtol doit nécessairement correspondre à une hydrogénation partielle de l'aldéhyde, dont 2^{mol} s'unissent avec perte de $2H^{2}O$ pour donner naissance au glycol.

IV. Le fait qui domine l'histoire du nouveau corps est

sa facile transformation en éther proprement dit $C^{22}H^{12}O$, sous l'action des déshydratants.

Cette propriété le rapproche des pinacones. Il s'en distingue par d'autres caractères qui lui donnent une individualité propre, et en font le type d'une nouvelle famille de glycols tertiaires.

V. Les éthers du glycol présentent de curieuses particularités.

La chlorhydrine et la bromhydrine cristallisent, tantôt avec 1^{mol} de l'acide générateur et 3^{mol} d'eau, tantôt avec 1^{mol} d'acide acétique.

L'éther sulfurique se comporte d'une façon analogue. Il cristallise avec 1^{mol} d'acide sulfurique et 1^{mol} d'eau.

Tous ces composés, chauffés avec de l'alcool ordinaire, se transforment en éther proprement dit du glycol.

L'éther iodhydrique, obtenu par l'action directe de l'acide iodhydrique, renferme un oxhydryle alcoolique et 2^{at} d'iode d'addition.

Par l'action du brome sur le glycol ou sur la bromhydrine, on obtient de même un éther bromhydrique dibromé.

La formation de ces deux derniers dérivés montre que l'alcool $C^{22}H^{14}O^{2}$ est un composé incomplet à la façon de l'alcool allylique. C'est donc un *glycol tertiaire non saturé*.

VI. L'ammoniaque alcoolique donne avec la chlorhydrine ou la bromhydrine une amine $C^{22}H^{12}(OH)AzH^{2}$, appartenant au type mixte alcali-alcool.

Le chlorhydrate et le bromhydrate de cette base, sous l'action de l'alcool bouillant, régénèrent l'éther proprement dit.

VII. J'ai décrit un alcool mono-atomique qui se forme en petite quantité dans la réaction du chloroforme sur le β-naphtol. Le même corps s'obtient par l'action des réducteurs sur l'éther bromhydrique du glycol.

VIII. Chauffé au rouge naissant avec la chaux sodée, le glycol se scinde en acide carbonique et isodinaphtyle.

Ce dédoublement établit la constitution du glycol, en même temps qu'il éclaire d'un jour nouveau la question de l'isomérie dans les dinaphtyles.

EXPÉRIENCES HYDRODYNAMIQUES [1]

(DEUXIÈME MÉMOIRE) :

IMITATION, PAR LES COURANTS LIQUIDES, DES ANNEAUX DE NOBILI, OBTENUS AVEC LES COURANTS ÉLECTRIQUES;

PAR M. C. DECHARME.

On sait que les anneaux de Nobili sont produits par l'action d'un courant électrique arrivant, par l'extrémité d'un fil de platine, sur une plaque métallique recouverte d'une dissolution aqueuse, en couche mince, d'acétate de plomb, de plombate de potasse ou d'autre substance. Selon la polarité, la nature et le poli de la plaque, selon la dissolution simple ou mélangée de divers sels, et aussi suivant l'énergie de la pile employée, on obtient sur la plaque, au bout de quelques secondes, en regard de la pointe verticale amenée à quelques millimètres de cette plaque, des anneaux concentriques, tantôt monochromes, alternativement clairs et obscurs, tantôt irisés, comme les anneaux de Newton, et si l'on emploie plusieurs fils rattachés au même pôle, on peut produire des rosaces et diverses figures symétriquement colorées.

J'ai cherché à imiter ces effets au moyen des courants liquides. La voie m'était tracée par mes expériences anté-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, p. 112; 1882.

rieures, relatives aux figures annulaires obtenues par la chute de gouttes d'eau sur une lame de verre recouverte d'une mince couche de minium en suspension dans l'eau ([1]).

Pour réaliser hydrodynamiquement des anneaux imitant ceux de Nobili, je n'ai eu qu'à suivre, pour ainsi dire pas à pas et presque textuellement, le mode d'expérimentation décrit par le savant italien ([2]) et perfectionné par M. Becquerel.

Il a suffi de faire les changements suivants : la plaque métallique (qu'à la rigueur on pourrait conserver) est remplacée par une plaque de verre; la litharge, au lieu d'être en dissolution aqueuse dans la potasse, est en suspension dans l'eau (je me sers ordinairement de minium, de sulfate de baryte et d'autres poudres lourdes, blanches ou de diverses couleurs); la pointe effilée de platine, qui donne passage au courant électrique, devient ici un tube plus ou moins étroit, selon les effets à produire, lequel contient une colonne liquide dont la longueur et la hauteur de chute correspondent à la durée et à l'énergie du courant.

Je dispose donc l'expérience de la manière suivante :

Sur une plaque de verre horizontale, recouverte d'une couche mince et uniforme de minium ou autre poudre

---

([1]) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 29 août 1881, p. 408.

J'avais d'abord comparé ces apparences aux figures acoustiques de Chladni; mais, d'après mes récentes expériences hydrodynamiques, non plus sur des gouttes, mais sur des colonnes liquides de plusieurs centimètres de longueur, j'ai pensé que les formes obtenues par ce dernier moyen pouvaient, avec plus de raison, être assimilées aux anneaux de Nobili, les premières formes se rapprochant plus des anneaux de Priestley, de Grove et d'autres obtenus au moyen des étincelles d'électricité statique ou d'induction.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIV, p. 280 et 419; 1827.

insoluble, en suspension dans l'eau, on fait arriver un filet liquide tombant d'un tube de verre gradué, tenu verticalement, à la distance de $0^m,01$ à $0^m,10$ ou plus de la plaque. Dans ces diverses conditions, il se produit instantanément sur cette plaque, autour du point de chute, *des anneaux concentriques* plus ou moins nombreux, inégalement espacés, d'épaisseurs différentes, formés par le transport mécanique du dépôt pulvérulent, sous l'action impulsive du courant liquide. Ces anneaux présentent ordinairement des contours très nets et des dégradations de tons remarquables par leur finesse. On y distingue des rayons très déliés, qui traversent parfois tous les systèmes d'anneaux et forment des dessins symétriques très variés et d'une grande délicatesse.

On peut déjà, d'après cela, se faire une idée des effets communs aux deux phénomènes. Pour mieux en montrer l'analogie, je pourrais mettre en regard les détails des dispositions expérimentales comparatives et les effets obtenus de part et d'autre; je me bornerai, pour abréger, à citer seulement les principaux faits relatifs aux anneaux hydrodynamiques; on y reconnaîtra facilement les analogues dans les anneaux de Nobili.

La netteté, la régularité, la délicatesse des anneaux, en un mot leur beauté, dépendent de la nature de la poudre en suspension dans l'eau, c'est-à-dire de sa densité, de sa finesse.

Plus le tube est étroit et rapproché de la plaque, plus les anneaux sont fins et serrés.

Le nombre et le diamètre des anneaux varient avec la longueur de la colonne liquide et sa hauteur de chute; on en compte ordinairement quatre ou cinq, mais fréquemment huit, dix et plus. Tous les anneaux d'une même figure n'ont pas la même netteté : les plus rapprochés du centre sont les plus réguliers et ceux dont les contours sont le mieux dessinés; l'anneau extérieur, chassé au loin,

est généralement peu net et bordé de festons qui manquent parfois de régularité.

Tantôt le centre est brillant et laisse à nu la plaque de verre, tantôt c'ést une tache noire arrondie ou étoilée. Une colonne liquide trop longue ou tombant de trop haut produit la dissymétrie des figures; la matière est violemment chassée du centre où les petits cercles ne peuvent se former.

Tous les anneaux naissent les uns des autres, se propageant en ondes, ainsi que les anneaux de Nobili. Lorsqu'on fait tomber simultanément, par deux tubes voisins, deux colonnes liquides, égales ou inégales, les deux figures résultantes montrent que la matière des anneaux a éprouvé une compression mécanique (comme dans ceux de Nobili). Enfin, si l'on projette successivement ou simultanément sur le même fond des liquides diversement colorés, on obtient des rosaces et des figures symétriquement nuancées.

Beaucoup d'autres effets sont communs aux deux sortes d'anneaux.

Passons maintenant aux différences entre les deux ordres de phénomènes; elles portent spécialement sur la *polarité*, l'*action chimique*, la *structure* des anneaux, leur *épaisseur* et l'*irisation*.

La *polarité* de la plaque métallique joue un rôle important, mais non absolu, dans la production des anneaux de Nobili. A l'origine de ses recherches, le savant expérimentateur n'obtenait de bons résultats qu'avec le pôle *positif*. Plus tard, en augmentant la force du courant électrique et en se servant de dissolutions concentrées et mélangées, il est parvenu à produire des effets également beaux avec l'un ou l'autre pôle.

On peut trouver, dans des dispositions expérimentales particulières, une imitation de la polarité électrique, par voie hydrodynamique; ainsi, au lieu de faire tomber une

colonne d'eau pure sur le dépôt de minium, on peut inversement faire tomber une colonne de minium (en suspension dans l'eau) sur la plaque de verre simplement mouillée ou même à sec. On obtiendra, dans les deux cas, des effets tout différents : dans le premier, le minium affectera des formes où domineront généralement les lignes rayonnantes, tandis que l'eau aura entraîné une partie de cette matière en cercles concentriques. Dans le second cas, la substance pulvérulente sera projetée en ondes circulaires qui domineront le système des rayons qu'on y trouvera encore.

La polarité pourrait aussi être accusée de la manière suivante, en renversant d'autre façon les dispositions expérimentales. Au lieu de disposer la plaque, comme à l'ordinaire, le dépôt en dessus, et de faire arriver sur elle le courant liquide *de haut en bas,* on pourrait la fixer horizontalement, le dépôt humide en dessous, et lancer contre elle le courant *de bas en haut;* on produirait ainsi des effets différents, comparables à ceux de l'*anode* et du *cathode.* Enfin on pourrait opérer par aspiration du liquide recouvrant le dépôt.

Une autre différence est celle-ci :

Dans la production des anneaux colorés par voie électrolytique, il y a *décomposition chimique;* mais il faut remarquer qu'il y a surtout *transport* mécanique de la matière constitutive des anneaux, comme dans ceux qu'on obtient par voie hydrodynamique. C'est grâce à l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau que le protoxyde de plomb opaque, ainsi transporté, passe à l'état de peroxyde transparent, dont les couches produisent, par leur variation d'épaisseur, les colorations observées.

Dans beaucoup de cas, selon la nature de la plaque et celle de la dissolution, les anneaux de Nobili sont alternativement clairs et obscurs, ou de deux teintes; le premier effet étant dû à la surface métallique de la plaque

mise à nu, et le second, au transport de la matière en dissolution et de celle de la plaque oxydée.

Dans les anneaux hydrodynamiques, on observe aussi deux effets, l'un dû à la résistance qu'offre la matière pulvérulente répandue sur la plaque, l'autre à la force impulsive du courant liquide. On constate la coexistence de ces deux effets en donnant au liquide de chute une couleur différente de celle du dépôt sur la plaque. Si la première couleur est opaque, comme la seconde, on n'aura qu'à regarder la plaque de verre, en dessus et en dessous, pour observer ce double effet. En général, la matière résistante est chassée en rayons, surtout pour les chutes élevées, et le liquide pulsant se propage plutôt en ondes concentriques, spécialement dans les chutes basses. Quand le liquide tombant est de l'eau pure, il laisse, après évaporation spontanée, des vides qui se dessinent sur le fond, en noir par réflexion, ou en clair par transmission : ce qui permet de distinguer à première vue les deux effets simultanés.

Les anneaux obtenus par voie hydrodynamique présentent ordinairement, dans leur structure, des *lignes rayonnantes* plus ou moins déliées, s'étendant du centre jusqu'à la périphérie. Dans les anneaux de Nobili on n'aperçoit aucune trace de rayons. Cette différence disparaît lorsque les anneaux hydrodynamiques sont produits par la chute d'une assez longue colonne liquide, tombant d'une faible hauteur ($0^m,02$ à $0^m,03$ ou moins encore); alors ils ne présentent que des cercles réguliers et des zones continues, d'épaisseur variable. Ce résultat s'obtient surtout, quand, pour imiter plus exactement le procédé de Nobili, on laisse, au-dessus du dépôt, une couche d'eau de $0^m,004$ à $0^m,005$ dans laquelle plonge l'extrémité du tube contenant le liquide, dont la chute doit produire les anneaux, qui, dans ce cas, se rapproche beaucoup de ceux de Nobili pour la délicatesse des tons. Nobili avait remarqué qu'avec

un courant trop fort les anneaux étaient dissymétriques; peut-être, dans ces conditions, en y regardant de près, verrait-on apparaître des traces de lignes rayonnantes, comme dans les anneaux hydrodynamiques produits par des chutes élevées du liquide propulseur.

L'*épaisseur* des anneaux hydrodynamiques est assurément beaucoup plus grande que celle des anneaux de Nobili. Toutefois, avec des poudres très fines, provenant de précipités, comme le sulfate de baryte, on obtient des figures d'une extrême minceur, surtout vers la partie centrale. L'épaisseur de ces anneaux peut croître depuis le voile léger, très transparent et à peine visible, jusqu'à la couche épaisse, donnant du relief aux figures et presque impénétrable à la lumière.

La *largeur* des anneaux consécutifs d'une même figure présente de grandes variations : ceux du centre sont serrés et étroits; ceux du pourtour très larges. Pour des figures distinctes, obtenues dans les mêmes conditions expérimentales, la largeur des divers anneaux du même ordre varie avec la densité et le degré de ténuité des matières en suspension.

La seule différence, vraiment essentielle, entre les anneaux hydrodynamiques et les anneaux de Nobili, c'est que ces derniers présentent des *couleurs irisées* que ne possèdent pas les premiers; et encore cette différence n'est-elle pas absolue. En effet, remarquons d'abord que, dans le plus grand nombre des cas, les anneaux électrochimiques sont seulement clairs et obscurs alternativement, c'est-à-dire monochromes ou dichromes; d'autre part, les anneaux hydrodynamiques ne sont pas totalement dépourvus de coloration, car, en regardant la lumière diffuse du jour, vis-à-vis d'un fond noir (ou mieux la lumière d'une bougie) au travers d'anneaux formés de sulfate de baryte, parfaitement blanc, obtenu par précipité, on voit ordinairement, autour du centre incolore,

une zone extrêmement mince d'une teinte bleu pâle, tandis que les deux grands anneaux extérieurs, et surtout les cercles étroits qui les terminent, sont colorés en jaune et en orangé plus ou moins foncé, selon l'épaisseur du dépôt. Les mêmes effets chromatiques s'observent avec la céruse.

Les anneaux obtenus avec le minium montrent une zone centrale d'un rose pâle, la suivante d'un jaune orangé; celle qui suit est rougeâtre, tandis que les filets en bordure sont d'un rouge foncé.

Les anneaux réalisés, en chute basse, au moyen d'une assez longue colonne d'eau, tombant d'un tube de $0^m,004$ à $0^m,005$ de diamètre, ont une très grande analogie de dégradation de teintes avec les anneaux de Nobili ; ils se présentent, en effet, dépourvus de rayons, avec deux magnifiques et larges anneaux bien réguliers et dont l'épaisseur varie sensiblement d'une zone à l'autre, ce qui leur donne de véritables couleurs, depuis le jaune et le rose, jusqu'au rouge orangé et au rouge foncé presque opaque.

Il est à remarquer que, si l'épaisseur de la couche uniforme de minium est peu transparente avant la production des anneaux, elle devient transparente en certaines zones et plus opaque en d'autres. Il y a plus, les changements de couleurs qui apparaissent dans les anneaux de Nobili, suivant qu'on les regarde par réflexion, sous diverses incidences, ou par transmission, se manifestent aussi dans nos anneaux, quand ils sont un peu épais et surtout recouverts d'une couche de vernis.

On sait d'ailleurs que, si le phénomène d'irisation est poussé trop loin, les couleurs disparaissent par suite de l'opacité du dépôt.

On voit par là que la différence des couleurs entre les anneaux des deux ordres de phénomènes n'est pas absolument essentielle.

On peut donc conclure des effets précédents que les

anneaux obtenus par voie hydrodynamique sont tout à fait comparables à ceux de Nobili réalisés électrochimiquement.

Après avoir montré les analogies et les différences entre les anneaux électrolytiques et les anneaux hydrodynamiques, il me reste à donner quelques explications sur la manière d'obtenir ces derniers dans les meilleures conditions, c'est-à-dire pour les avoir réguliers, nets et d'épaisseur homogène dans toute leur étendue.

Je dirai d'abord que les plaques de verre destinées aux expériences doivent être exemptes de bulles, de stries et bien nettoyées. La matière pulvérulente en suspension dans l'eau doit être répandue sur la plaque en couche homogène, si l'on tient à obtenir des figures régulières. L'homogénéité des grains de minium n'est pas moins nécessaire au succès de l'expérience. Aussi convient-il de bien broyer dans l'eau la matière et de la passer au travers d'un linge assez fin, en comprimant doucement le nouet entre les doigts. L'épaisseur du dépôt doit être, en général, très faible, lorsqu'on recherche la finesse des traits, et plus épaisse quand on veut obtenir des anneaux teintés, imitant mieux ceux de Nobili.

Une autre précaution à prendre est de faire en sorte que la colonne liquide, au moment de sa chute, ne soit animée d'aucun mouvement latéral ou de rotation, ou de trépidation. Il faut assujettir le tube verticalement contre un obstacle fixe, à la hauteur qu'on a déterminée.

Lorsqu'on déplace le tube volontairement et avec une certaine vitesse au moment de la chute du liquide, la figure résultante est tout à fait déformée, démesurément allongée dans le sens du mouvement. Les formes de cette espèce ont cependant leur intérêt, car elles montrent exagéré le développement successif des lignes qui concourent à la production de la figure primitive. Je reviendrai peut-être un jour sur ces formes curieuses.

J'ajouterai encore quelques mots sur le mode d'expérimentation, qui est d'ailleurs fort simple. Le mélange d'eau et de minium (ou autre matière) étant bien fait, et ne contenant ni bulles d'air, ni matières flottantes, on verse doucement le liquide sur un coin de la plaque [1], et on le répand uniformément, à la façon du collodion, sur les plaques photographiques. Après avoir fait écouler le liquide surnageant, on pose la plaque horizontalement et on laisse tomber sur elle la colonne liquide plus ou moins volumineuse et d'une hauteur qui varie avec les effets que l'on désire obtenir. L'épaisseur du dépôt favorable aux expériences d'analyse du phénomène est celle qui se présente comme un voile continu, transparent, à grains fins, uniformément espacés, ayant la teinte rose pâle très affaiblie du minium. Pour mieux imiter les anneaux de Nobili, la couche doit être plus épaisse et la chute du liquide peu élevée.

On peut obtenir des anneaux de toutes les dimensions, depuis $0^m,002$ de diamètre jusqu'à $0^m,30$ et plus. Dans ce dernier cas, c'est avec de longues colonnes d'eau, occupant dans le tube à expérience des hauteurs de $0^m,08$ à $0^m,10$, le tube ayant lui-même $0^m,006$ à $0^m,008$ de diamètre. Mais, grandes ou petites, ces figures ont toujours des formes analogues. Dans celles qui sont très développées, ces formes sont exagérées, irrégulières et les détails très apparents. Les figures de moyenne grandeur, de $0^m,04$ à $0^m,08$, sont pour l'étude des formes préférables aux autres, parce qu'elles montrent encore les détails et avec plus de régularité que les grandes. Les petites sont difficiles à observer : il faut quelquefois employer la loupe pour voir certaines dispositions. Plus rarement, elles pré-

---

(1) Les plaques employées ordinairement avaient $0^m,32$ de longueur sur $0^m,20$ de largeur. Pour les expériences relatives aux colonnes volumineuses et aux chutes élevées, les plaques étaient carrées et avaient $0^m,40$ de côté.

sentent en miniature tout ce que l'on peut trouver dans les plus grandes et les moyennes : alors elles sont ravissantes.

Tout ce magnifique travail géométrique du choc de la colonne liquide, cette distribution symétrique des parcelles très déliées de la matière pulvérulente, se fait pour ainsi dire instantanément, en une très petite fraction de seconde ; et ces nombreuses stries rayonnantes, ces anneaux concentriques, ces pointes d'une finesse extrême, ces ornements, ces festons disposés avec symétrie, se reproduisent avec la plus grande facilité, quand on réalise les mêmes conditions expérimentales.

J'ajouterai ici diverses autres remarques :

1. J'ai dit que la netteté, la forme et la grandeur des anneaux varient avec la nature de la matière en suspension ; j'ai remarqué, en effet, qu'avec la céruse les palmes extérieures terminales sont plus longues et plus étroites qu'avec le minium, toutes choses égales d'ailleurs ; il en est de même avec le sulfate de baryte, qui ne produit pas d'anneaux sans rayons, même pour les chutes très basses, et qui, dans ce cas, donne des secteurs très étroits. Jusqu'ici c'est le minium qui m'a donné les meilleures imitations d'anneaux de Nobili.

On pourrait croire qu'en employant des poudres plus fines, plus légères que celles du minium, de la litharge ou du sulfate de baryte, en ayant recours, par exemple, aux couleurs de l'aquarelle, à la sépia, à l'encre de Chine, on obtiendrait de meilleurs résultats. Il est vrai que, par ce moyen, on produit de très beaux effets, d'une extrême finesse ; mais, en revanche, ils ont un grave inconvénient : ils sont si fugitifs qu'ils laissent à peine le temps d'en voir exactement les formes, car le liquide, même assez épais, tend à reprendre, immédiatement après le choc, son niveau primitif, entraînant avec lui la matière en suspension ; de sorte qu'au bout de quelques secondes il ne reste

plus trace des lignes dont on vient d'admirer la délicatesse. Pour réussir dans ces expériences, il faut employer une poudre lourde que l'eau ne puisse pas entraîner facilement; alors elle reste à la place où la force propulsive l'a jetée et conserve ses formes. Cependant, si la poudre est trop lourde ou mal mélangée à l'eau, elle ne peut se répandre en couche uniforme sur la plaque de verre. Le minium ou le sulfate de baryte de second dépôt me semblent réunir les meilleures conditions de succès.

Nobili, pour obtenir de bons résultats, mélangeait ses dissolutions; on pourrait ici, dans le même but, mêler en certaines proportions des poudres lourdes avec des poudres légères et de diverses couleurs, pour avoir des effets de finesse et de ton.

2. Lorsqu'on mêle au liquide une petite quantité de gomme, on rend les anneaux, produits dans cette condition, très adhérents au verre; ils résistent au contact du doigt et n'ont pas besoin d'être vernis pour se conserver. Malheureusement, ces anneaux sont diffus; ceux du centre sont encore assez marqués; mais les autres sont comme couverts d'un voile épais. Il faut dire cependant que l'emploi de la gomme permet de faire usage de poudres légères, comme l'amidon, les couleurs à l'aquarelle, ce qui donne plus de sensibilité au dépôt qui reçoit le choc de la colonne liquide; mais les formes délicates ainsi obtenues s'effacent en majeure partie dans le milieu ambiant.

3. Les irrégularités des anneaux hydrodynamiques tiennent à plusieurs causes, d'abord au défaut d'homogénéité de la couche pulvérulente, le développement étant empêché ou ralenti du côté de l'obstacle le plus grand, c'est-à-dire du côté où la couche est la plus épaisse, ensuite à la proximité des bords de la plaque ou à celle d'un autre anneau. Dans les apparences de Nobili, on remarque pareillement des causes d'arrêt dans leur développement, soit par défaut d'homogénéité de la couche d'or, d'argent ou de platine,

soit par défaut de poli de la plaque, soit par le voisinage d'un autre anneau ou des bords de la plaque.

4. Pour se rendre compte de la formation simultanée des *cercles concentriques* et des *lignes rayonnantes*, il faut remarquer que la colonne liquide tombante tend à produire autour d'elle une impulsion circulaire, la colonne étant cylindrique. La matière de la plaque lui fait obstacle et constitue, par sa réaction, un bourrelet circulaire produisant une sorte de mascaret qui finit par vaincre momentanément la force d'impulsion; alors un premier anneau se constitue. Mais la force impulsive n'est pas épuisée; elle continue d'agir, de pousser en avant les couches solides et liquides qui lui font obstacle; un deuxième, puis un troisième anneau se produisent, etc.

Quand la chute est suffisamment élevée, le corps choquant se divise en tombant, fait *nappe auréolée;* les anneaux se rompent par l'effet prépondérant de la force impulsive. Il en résulte des rayons, des secteurs plus ou moins larges, ou finalement des gouttelettes lancées plus ou moins loin, suivant la hauteur de chute. Lorsque cette hauteur n'est que de $0^{m},02$ ou $0^{m},03$, la force impulsive est faible, les actions et réactions sont plus rapprochées les unes des autres, et les anneaux plus serrés et plus nombreux, surtout avec les tubes étroits.

Pour les longues colonnes liquides et les chutes basses, il n'y a pas production de lignes rayonnantes dans les anneaux, parce que, dans ces conditions, la veine fluide ne se divise pas et tombe doucement, sans bruit, en s'épanouissant circulairement; tandis que dans les chutes supérieures, à la distance à laquelle la veine liquide se divise avant de toucher le dépôt, les anneaux sont *auréolés* comme les nappes des jets d'eau.

Ainsi, pour les chutes basses, ce sont les formes annulaires qui dominent, tandis que, pour les chutes élevées, ce sont les lignes rayonnantes qui l'emportent.

Il est évident que plus la hauteur de chute est grande (toutes choses égales d'ailleurs), plus est grand le diamètre de la figure totale.

5. En voyant l'influence qu'exerce sur la forme des anneaux la nature de la matière pulvérulente qui recouvre la plaque, il était naturel de penser que celle du liquide tombant devait aussi jouer un certain rôle dans le phénomène. J'ai choisi, pour constater le fait, d'abord le sulfure de carbone, liquide plus lourd que l'eau et non miscible à elle. Lorsqu'une colonne de ce liquide, de $0^m,08$, dans le tube employé ordinairement dans nos expériences, tombe sur la couche de minium, elle en actionne la surface à une grande distance autour du point de chute et détermine la formation d'anneaux ondulés, comme des vagues, au nombre de six à sept dans une zone de $0^m,01$ de largeur. Le sulfure de carbone agit ici par sa masse et sa force de projection, puisqu'il ne se mêle pas à l'eau; il est lancé au loin en gouttes allongées, limitant d'une façon peu régulière le pourtour de la figure (1).

6. Lorsqu'on examine la structure des anneaux hydrodynamiques, on remarque qu'un filet étroit et dense est toujours précédé et suivi d'un espace vide. Il semble que la matière qui a servi à former l'anneau ait été empruntée surtout aux espaces voisins. De même, de chaque côté d'une zone vide, on remarque sur les bords une accumulation de matière assez épaisse.

7. Il y a lieu de distinguer, comme dans les anneaux de Nobili et de Newton, et comme dans les anneaux thermiques et chimiques (2), divers *ordres d'anneaux* hydrodynamiques. Je nommerai anneau du *premier ordre* le plus grand, le premier formé, celui qui limite extérieurement la figure. Les divers ordres d'anneaux irisés ne sont

(1) L'alcool donne des résultats analogues, mais moins marqués.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (1876 et 1877).

pas tous également beaux; il en est de même des anneaux hydrodynamiques. Ici, l'anneau du premier ordre n'a pas ordinairement de contours bien nets et réguliers : il est terminé souvent par des festons d'un assez bel effet. L'anneau du second ordre est large et le plus beau, comme il arrive souvent dans les anneaux thermiques; on y distingue la plupart du temps des lignes rayonnantes plus ou moins déliées. Les anneaux du centre sont de plus en plus étroits et rapprochés les uns des autres, très nets et très réguliers. Quand la chute du liquide est élevée, c'est-à-dire de $0^m,10$ et plus, ces petits anneaux centraux disparaissent, emportés par la violence du courant liquide, surtout lorsque le dépôt pulvérulent est très divisé ou léger.

8. Quant aux lois des diamètres des anneaux, je n'ai pas encore pu les déterminer; je ne désespère pas néanmoins d'arriver à les formuler; mais il y a là des difficultés assez grandes, provenant soit de la limitation des anneaux, soit de l'évolution des cercles centraux.

Un premier examen montre facilement que les divers ordres d'anneaux hydrodynamiques d'une même figure ne sont pas équidistants : les plus près des centres, les derniers venus, sont très rapprochés les uns des autres, et ordinairement très nets, très étroits et régulièrement formés. Les suivants occupent des zones très étendues et embrassent la majeure partie de l'espace influencé par le choc du courant liquide. L'anneau extérieur, le premier formé, se rompt quelquefois, pour peu que la chute soit élevée, et laisse passer les jets rayonnants. Il y a généralement lutte inégale entre la force de projection qui tend à produire des ondes et la force de résistance de la matière pulvérulente qui est chassée en rayons plus ou moins allongés.

Quand on augmente graduellement la quantité de liquide et la hauteur de la chute, on remarque bien une certaine progression, assez régulière, dans le développe-

ment des anneaux; mais, jusqu'ici, je n'ai pu saisir les phases de cette évolution.

Figures produites par le soufflé. — En faisant arriver, par le tube à expérience, un courant d'air, au lieu d'un courant d'eau, ou mieux en soufflant brusquement une petite colonne d'air, comme on a laissé tomber une petite colonne d'eau sur la plaque disposée à recevoir les empreintes, on obtient, par le *soufflé,* des résultats analogues à ceux du *coulé*. La matière liquide est chassée violemment du centre, en rayons et en ondes concentriques; une partie revient au centre pour reprendre son niveau, ce qui donne deux figures superposées. Mais la matière de retour est flottante à la surface, et, avec quelques précautions, il est possible de la faire écouler et de laisser à nu la figure primitive du choc, dont le centre est alors très net.

Les figures obtenues par ce moyen sont analogues à celles qu'on réalise avec une colonne d'eau assez longue tombant d'une faible hauteur; elles se rapprochent donc beaucoup des anneaux de Nobili.

Conservation des anneaux. — Les anneaux hydrodynamiques, lorsqu'ils sont secs, adhèrent assez fortement à la plaque sur laquelle ils ont été produits; ils peuvent résister soit à une chaleur modérée, soit à un courant d'air soufflé par un tube, soit à un courant d'eau assez fort versé à leur surface. Mais ces anneaux ne résistent pas au moindre frottement du doigt. Pour les préserver efficacement, on les recouvre d'une couche de vernis à tableaux, que l'on verse sur la plaque de verre et qu'on fait couler successivement sur toute la surface des anneaux, à la façon du collodion en Photographie (ce vernis peut être employé à la conservation des anneaux de Nobili, ainsi que des anneaux thermiques et chimiques). Les anneaux hydrodynamiques deviennent, par ce vernissage, plus clairs et plus aptes à être reproduits photographiquement.

Photographie des anneaux. — On peut photographier

les anneaux hydrodynamiques soit par réflexion, soit par transmission, comme je l'ai fait pour un certain nombre. Mais le procédé ordinaire, par clichés négatifs et de mêmes dimensions que les modèles, devenant dispendieux, lorsqu'on veut opérer sur de nombreuses figures, j'ai eu recours au moyen suivant, à la fois simple et économique : Les anneaux étant produits sur une lame de verre et protégés ou non par une couche mince et diaphane de vernis, il suffit, pour en obtenir des épreuves en aussi grand nombre qu'on le désire, de placer sous le verre, du côté du dépôt, la feuille de papier sensibilisé, d'exposer à la lumière et d'opérer d'ailleurs comme avec les clichés photographiques ordinaires. L'emploi très simple du papier au ferroprussiate convient parfaitement pour ces reproductions.

Le minium, en couches assez épaisses, m'a donné, pour cette *reproduction directe*, des résultats meilleurs que les poudres blanches. L'inconvénient que présente ce procédé expéditif, c'est de donner des *épreuves négatives*, les clairs devenant obscurs et réciproquement, ce qui change le caractère des figures ainsi obtenues. Il est à remarquer toutefois que chaque figure et sa photographie directe, vues séparément, produisent des effets analogues aux anneaux de Nobili, vus successivement par réflexion et par transmission.

Projection des anneaux. — Étant produits sur verre et protégés par une couche de vernis diaphane, les anneaux peuvent être facilement projetés avec un faible grossissement; on en distingue tous les détails, grâce à la transparence des dépôts, soit secs, soit mouillés. Mais il est plus intéressant de produire instantanément les figures des anneaux, sous les yeux des spectateurs, en employant l'appareil à projections de M. Duboscq. La plaque de verre est posée horizontalement avec sa couche de minium et son image mise au point. On laisse tomber sur elle la co-

lonne d'eau, de hauteur convenable, et l'on voit naître instantanément ces belles empreintes régulières, si variées de formes, avec l'épaisseur de la couche pulvérulente et la hauteur de chute, quantités que l'on peut faire varier à volonté et qui donnent lieu à autant d'expériences extemporanées très intéressantes. Si le minium est étendu d'eau, les figures se déforment peu à peu, et la projection permet de suivre les phases de ces phénomènes consécutifs.

Anneaux sur papier. — J'ai fait divers essais pour produire directement *sur papier* les anneaux hydrodynamiques. Le moyen qui a le mieux réussi est le suivant : On choisit une feuille de papier glacé, de moyenne épaisseur; on la plonge dans l'eau et on l'applique ainsi toute mouillée sur une lame de verre mouillée elle-même, en ayant soin qu'il ne s'interpose aucune bulle d'air et qu'il ne se forme aucun pli de papier. On verse sur la plaque le liquide, que l'on fait couler en couche homogène [1] sur le papier, et l'on opère ensuite comme à l'ordinaire. Les figures obtenues ainsi sont moins belles que sur le verre; cependant celles provenant de chutes un peu élevées présentent des détails assez fins. On peut d'ailleurs les recouvrir de vernis, ce qui les rend transparentes et aptes à être projetées comme les précédentes. On obtient aussi de bons résultats sur carton mince, employé pour cartes de visite ; on y gagne sous le rapport de la netteté, mais on perd la transparence.

En résumé, on peut imiter, au moyen de courants liquides, les anneaux colorés obtenus par les courants électriques, les différences que présentent les deux ordres de phénomènes n'ayant rien d'absolu. Il résulte, comme conséquence de cette analogie, que les particularités de formes, de symétrie ou de dissymétrie qu'on observe dans

(1) Cette couche doit être très mince pour qu'elle reste adhérente au papier quand elle est sèche; lorsqu'elle est épaisse, elle se détache presque complètement et tombe en poussière ou en pellicules.

les anneaux hydrodynamiques peuvent avoir leurs correspondantes dans la production des anneaux colorés par voie électrique, et que les figures obtenues sur les dépôts pulvérulents sont autant d'indications nombreuses pour rechercher les effets analogues, encore inconnus, parmi les anneaux électrochimiques.

De plus, l'analogie s'étend à d'autres phénomènes, tels que les suivants : *anneaux de Priestley, de Grove* et d'autres, produits sur les métaux par les étincelles d'électricité statique ou d'induction, effets qu'il est facile d'imiter par la chute de simples *gouttes,* au lieu de colonnes d'eau ; anneaux réalisés en *soufflant* par un tube sur une couche de minium en suspension, ou par le *choc* d'un corps solide contre un plan résistant recouvert d'un pareil dépôt; *anneaux thermiques et chimiques,* que j'ai fait connaître dans diverses Communications à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences,* 1876 et 1877), et obtenus par l'action d'une flamme ou d'une vapeur (de brome ou de sulfhydrate d'ammoniaque) sur une plaque de métal poli, anneaux semblables, pour les couleurc irisées, à ceux de Nobili et de Newton. D'un autre côté, Nobili avait assimilé ses *apparences électrochimiques aux figures acoustiques* de Chladni, de Paradisi et de Savart (analogies que je me propose de poursuivre ultérieurement, en ce qui concerne les anneaux hydrodynamiques). Enfin, les *fantômes magnétiques* et *électromagnétiques* relatifs à un seul pôle, ou à deux, trois, quatre, etc., pôles de même nom peuvent être imités par les effets des courants liquides sur les dépôts pulvérulents : j'ai déjà réalisé, à ce sujet, diverses expériences qui paraissent confirmer cette analogie.

Voilà donc un certain nombre de phénomènes d'ordres très différents, qui trouvent un lien commun dans nos expériences hydrodynamiques.



CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ET PRATIQUES SUR LES PHÉNOMÈNES DE L'INDUCTION ÉLECTROMAGNÉTIQUE. APPLICATIONS AUX TYPES DES MACHINES LES PLUS RÉPANDUES (¹).

Par M. G. LE GOARANT DE TROMELIN.

Nous nous proposons de démontrer quelques relations importantes, qui peuvent être déduites d'un théorème déjà ancien. Ce théorème est le suivant :

Lorsqu'un conducteur de longueur finie se déplace dans un champ magnétique uniforme, la quantité d'électricité q, *mise en mouvement, développée par l'induction à laquelle est soumis ce conducteur pendant son mouvement, est égale à la surface* S, *engendrée par la projection du conducteur sur un plan normal aux lignes de force du champ magnétique, multipliée par le rapport du champ magnétique* H *à la résistance totale du circuit* R.

On a donc la relation

$$q = \frac{HS}{R}.$$

Nous allons appliquer cette formule à deux types de machines qui sont très répandues, en donnant les solutions générales.

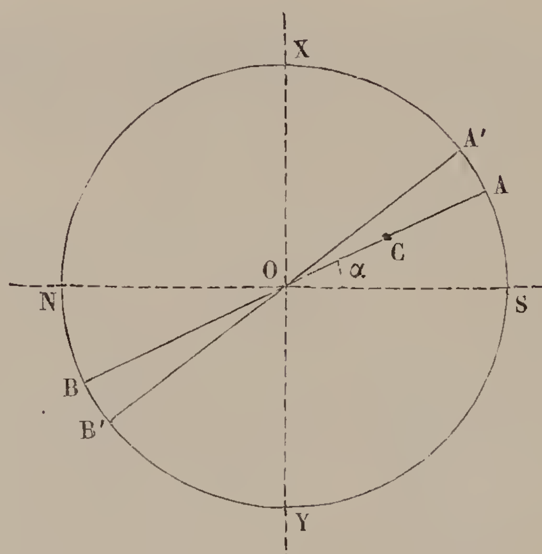
1. *Genre Siemens.* — Supposons que l'on ait enroulé un conducteur de section g^2 autour d'un cylindre dont l'axe de rotation est projeté en O, et sur une certaine épaisseur, dont la demi-section totale, par un plan perpendiculaire à cet axe, est K. Soient NS la direction des

(¹) Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, séance du 4 septembre 1882.

lignes de force, et XY la trace d'un plan perpendiculaire à ces lignes de force.

Si AB représente la projection de l'un des fils enroulés, situés à une distance moyenne OA $= r$ de l'axe de rotation, le rectangle projeté en AB, qui forme un tour ou une spire du conducteur, aura pour surface $2rL$, L étant la longueur de la génératrice.

Fig. 1.



Si le conducteur tourne de 90° en partant de la position NS, la projection de la surface engendrée sera précisément la surface du rectangle, et la quantité d'électricité q_1 mise en mouvement sera, pour ce seul fil,

$$(1) \qquad q_1 = \frac{H\,2rL}{R},$$

$2rL$ étant la surface projetée du rectangle, R étant la résistance totale du circuit.

Le nombre de tours θ que fait le conducteur sur le cylindre, ou le nombre des spires, est

$$(2) \qquad \theta = \frac{K}{g^2}.$$

Pour le conducteur entier mobile, le débit électrique ou

la quantité d'électricité mise en mouvement sera

$$(3) \qquad q = \frac{\text{HLK}\,2r}{\text{R}g^2}.$$

2KL est le volume utile occupé par le fil induit.

Si V est le volume total occupé par le fil induit, r_1 la résistance de ce fil induit mobile et l sa longueur, ρ la somme des résistances du circuit extérieur et λ sa longueur exprimée en fil du même diamètre que le fil induit, on aura

$$\text{V} = lg^2 \quad \text{et} \quad \text{R} = r_1 + \rho,$$

$$(3\ bis) \qquad r_1 = \frac{l}{hg^2} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{\lambda}{hg^2},$$

h étant la conductibilité du métal employé; d'où

$$\text{R} = \frac{l + \lambda}{hg^2}.$$

Remplaçant R dans (3), il vient,

$$(4) \qquad q = \frac{\text{HK}h\,2r\text{L}}{l + \lambda}.$$

On peut remarquer que les génératrices du cylindre, qui forment les côtés des rectangles induits, concourent seules à la production du courant. Dans les fils tels que ceux projetés en A et en B, situés de chaque côté de l'axe, il se développe des courants qui circulent dans le même sens et s'ajoutent. Les côtés des rectangles tels que AB ne produisent pas de courant, puisqu'ils ne coupent pas les lignes de force.

La formule (4) représente donc le débit électrique pour un quart de tour du cylindre, si l'on suppose que le cylindre sur lequel le conducteur est enroulé ne renferme pas d'armature en fer doux.

i étant l'intensité du courant, la force électromotrice e a pour valeur

$$(5) \qquad e = \mathrm{R}i,$$

$$(6) \qquad i = \frac{dq}{dt} = \frac{\mathrm{H}\,\theta\,d\mathrm{S}}{\mathrm{R}\,dt},$$

$d\mathrm{S}$ étant la projection de la surface engendrée par les conducteurs, tels que ceux projetés en A et B, pendant un temps infiniment petit dt.

Si l'on suppose la vitesse de rotation du cylindre uniforme et que $d\alpha$ soit l'angle AOA′ parcouru pendant le temps dt, la surface engendrée aura pour valeur l'arc AA′ et l'arc BB′ infiniment petits, multipliés par la longueur de la génératrice L.

L'arc $\mathrm{AA}' = d\alpha \times r$; la projection de l'arc infiniment petit AA′ sur le plan XY sera

$$\mathrm{AA}' \cos\alpha \quad \text{ou} \quad \cos\alpha\, d\alpha\, r,$$

et, comme l'arc BB′ égale l'arc AA′, la projection de la surface totale $d\mathrm{S}$, engendrée pendant le temps dt, sera

$$d\mathrm{S} = 2\cos\alpha\, d\alpha\, r \times \mathrm{L};$$

remplaçant $d\mathrm{S}$ par sa valeur dans (6), il viendra

$$(7) \qquad i = \frac{2\,\mathrm{H}\,\theta\,\mathrm{L}\,r}{\mathrm{R}} \cos\alpha \frac{d\alpha}{dt};$$

remarquant que $\frac{d\alpha}{dt} = \omega$, vitesse angulaire de rotation, il vient

$$i = \frac{2\,\mathrm{H}\,\theta\,\mathrm{L}}{\mathrm{R}} \cos\alpha\, r\, \omega.$$

Or $r\omega = v$, vitesse linéaire du conducteur; on a

$$(8) \qquad i = \frac{2\,\mathrm{H}\,\theta\,\mathrm{L}\cos\alpha}{\mathrm{R}} v,$$

$$(9) \qquad e = 2\,\mathrm{H}\,\theta\,\mathrm{L}\cos\alpha\, v.$$

Si, dans (8) et (9), on remplace θ et R par leur valeur, on aura

(10) $$i = \frac{2\text{HLK}h\cos\alpha\nu}{l+\lambda},$$

(11) $$e = \frac{2\text{HLK}\cos\alpha\nu}{g^2}.$$

Ainsi la force électromotrice, comme l'intensité, varie à chaque instant. Ces variations ne sont pas considérables, parce que, le pourtour du cylindre étant entièrement recouvert de fils, sectionnés en un certain nombre de cadres soumis en même temps à l'induction, la variation de $\cos\alpha$ ne peut excéder celle du cosinus de l'angle formé par un des sectionnements correspondant à l'arc compris entre deux lames voisines du collecteur, et cette variation est d'autant plus petite, que le nombre des sectionnements est plus grand. Si l'on suppose constants les numérateurs des formules (10) et (11), on aura

(12) $$\frac{i}{i'} = \frac{l'+\lambda'}{l+\lambda},$$

et

(13) $$\frac{e}{e'} = \frac{g'^2}{g^2},$$

dans lesquelles i', l', λ', g', e' représentent les valeurs correspondantes des lettres i, l, λ, g, e, pour un deuxième enroulement de même forme et de même volume que le précédent, mais avec des fils différents.

2. *Genre Gramme.* — Soit C la projection d'un fil situé à l'intérieur d'un anneau système Pacinotti, à une distance moyenne r' de l'axe de rotation, $\text{OC} = r'$ (*fig.* 1).

Soit A la projection du même fil situé à l'extérieur de l'anneau et à une distance moyenne r de l'axe de rotation $\text{OA} = r$.

Conservons la même notation.

On remarquera que, les fils A et C étant situés du même côté de l'axe O, les forces électromotrices développées par la rotation seront de signes contraires et se retrancheront.

Pour les fils projetés en A, on aura comme précédemment, sans recommencer le calcul,

$$(14)\qquad q' = \frac{\mathrm{HK}hr\mathrm{L}}{l+\lambda},$$

le facteur 2 étant supprimé, puisque l'on ne considère plus le fil projeté en B.

Pour les fils projetés en C, on aura de même

$$(15)\qquad -q'' = \frac{-\mathrm{HK}hr'\mathrm{L}}{l+\lambda};$$

ajoutant (15) et (14), il vient

$$(16)\qquad q = \frac{\mathrm{HK}h\mathrm{L}(r-r')}{l+\lambda},$$

q'' étant le signe contraire à q'.

On trouverait de même

$$(17)\qquad i = \frac{\mathrm{H}\theta\mathrm{L}\cos\alpha}{\mathrm{R}}(\nu-\nu'),$$

ν et ν' étant les vitesses linéaires des fils tels que A et C :

$$(18)\qquad e = \mathrm{H}\theta\mathrm{L}\cos\alpha(\nu-\nu'),$$

$$(19)\qquad i = \frac{\mathrm{HKL}h\cos\alpha}{l+\lambda}(\nu-\nu'),$$

$$(20)\qquad e = \frac{\mathrm{HLK}\cos\alpha}{g^2}(\nu-\nu').$$

Ainsi, dans un enroulement genre Pacinotti ou Gramme, la force électromotrice est proportionnelle à la différence des vitesses linéaires des fils intérieurs et extérieurs, et à l'intensité du champ magnétique.

Quoique nous ayons pris, pour simplifier, un champ

magnétique uniforme, ces formules sont exactes à chaque instant, lorsque l'on considère un très petit mouvement des conducteurs dans un champ magnétique variable, comme celui de nos machines; car on peut considérer le champ magnétique comme constant d'un point à un autre très voisin, H étant un champ magnétique moyen.

L'intensité du courant produit est la différence de deux courants, dont l'intensité n'a pas la même valeur. De plus, dans la pratique, la différence des forces électromotrices développées est encore plus accentuée, à cause de la différence des champs magnétiques que traversent les fils extérieurs et intérieurs.

Si H représente l'intensité moyenne du champ magnétique traversé par les fils extérieurs; H′ l'intensité moyenne du champ magnétique traversé par les fils intérieurs, on aura

$$(21) \qquad i = \frac{\mathrm{LK}h \cos\alpha}{l + \lambda}(\mathrm{H}v - \mathrm{H}'v')$$

et

$$(22) \qquad e = \frac{\mathrm{LK} \cos\alpha}{g^2}(\mathrm{H}v - \mathrm{H}'v').$$

L'induction se faisant généralement par l'extérieur, H est plus grand que H′.

$\cos\alpha$ pourrait être remplacé par un coefficient moyen, qui dépend, comme nous l'avons dit, du nombre de lames du collecteur correspondant au nombre des sectionnements de l'anneau ou du cylindre induit. Ces formules pourraient déjà permettre d'énoncer un certain nombre de propositions, applicables en tous cas aux induits ne renfermant pas d'armature en fer; mais nous préférons étudier auparavant l'influence de la présence du fer dans l'induit.

Nous aurons étudié d'abord l'induction sur les fils, comme

s'ils étaient seuls, ensuite l'induction sur les fils provenant du fer sur lequel est enroulé ce circuit induit.

De cette façon nous obtiendrons les valeurs approchées de l'intensité du courant, en totalisant les effets de ces deux genres d'induction.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur cette considération, que les fils, dans l'enroulement genre Siemens, sont des rectangles à angles arrondis, et que les lignes, telles que AB, sont des cordes, au lieu d'être des diamètres, à cause de l'épaisseur de l'axe. Dans les machines Siemens, on réduit autant qu'on le peut cette épaisseur, pour se rapprocher autant que possible du centre.

C'est même un petit inconvénient de ces machines d'avoir leur axe un peu faible en général.

3. *Influence du fer doux dans les bobines induites.* — Cherchons d'abord la quantité d'électricité mise en mouvement, lorsque l'on déplace une bobine le long d'un barreau aimanté.

Soit AB un cylindre de fer, qui a un pôle en P.

Soit CD une bobine très plate, placée sur ce pôle.

Les lignes de force du cylindre aimanté seront perpendiculaires aux éléments linéaires du conducteur formant la bobine (*fig.* 2).

Soient a la distance moyenne de l'une des spires de la bobine à la barre de fer, c sa longueur et H_1 l'intensité moyenne du champ magnétique.

L'action du champ magnétique étant la même sur chaque élément composant la spire, nous pouvons considérer la spire entière dont la longueur est c; si la bobine est cylindrique, c est la longueur de la circonférence de cette spire.

Soit b un petit déplacement de la bobine dans le sens AB de l'axe de la barre de fer aimantée.

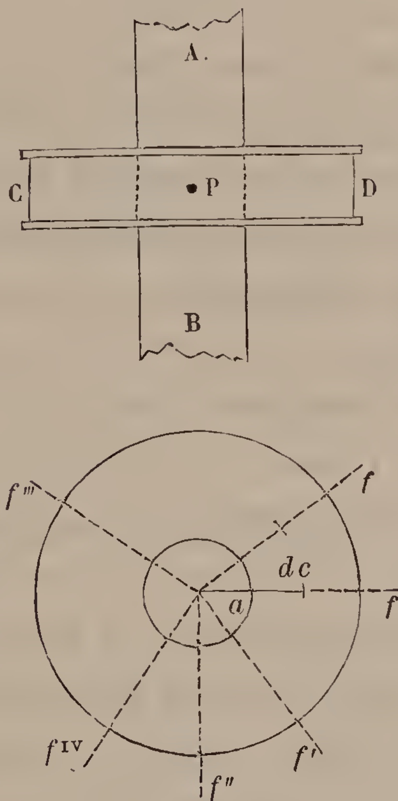
En appliquant le théorème que nous avons énoncé, la

quantité q'_1 d'électricité mise en mouvement par ce déplacement sera, pour une spire,

$$q'_1 = \frac{H_1 cb}{R} = i'_1 t, \tag{23}$$

cb étant la surface cylindrique engendrée (¹) par la spire de longueur c pendant son petit déplacement, R étant la

Fig. 2.



somme des résistances du circuit, i'_1 l'intensité du courant engendré et t la durée de ce mouvement uniforme.

D'où

$$i'_1 = \frac{H_1 C}{R} \times \frac{b}{t}.$$

(¹) Si l'on considère un élément de spire dc, et la ligne de force f qui aboutit en son milieu, nous devrons prendre comme plan de projection pour cet élément le plan normal à cette ligne de force ou au rayon de la circonférence qui passe par le milieu de l'élément. dcb serait alors la surface projetée, engendrée par l'élément dc; pour la spire entière, la surface engendrée serait donc cb.

Posons $\frac{b}{t} = v_1$, vitesse du mouvement, θ' étant le nombre de spires de la bobine, l'intensité i' aura pour valeur, en considérant la bobine entière,

$$(24) \qquad i' = \frac{H_1 \theta' c}{R} v_1,$$

et la force électromotrice e' aura pour valeur

$$(25) \qquad e' = H_1 \theta' c v_1.$$

Les lignes de force sont toujours perpendiculaires à chaque élément de spire qu'elles coupent, puisque chaque plan déterminé par chaque ligne de force et l'axe de l'aimant coupe chaque spire normalement; mais la direction du mouvement de déplacement n'est pas toujours perpendiculaire aux lignes de forces; la proposition n'est rigoureuse que pour les spires dans le plan desquelles le pôle est situé : on peut l'admettre cependant pour une bobine très plate, comme dans notre exemple. Autrement, si la bobine était située au-dessus ou au-dessous du pôle, il faudrait multiplier les formules (23) et (24) par le cosinus de l'angle α, que forme la direction du mouvement, avec la normale au plan, mené par chaque élément, de la spire parallèlement à la ligne de force qui lui correspond.

Soit α l'angle des lignes de forces, avec la direction du mouvement ou avec l'axe de l'aimant; on aurait, pour un petit déplacement,

$$(26) \qquad I' = \frac{H_1 \theta' c}{R} V_1 \cos\alpha$$

et

$$(27) \qquad e' = H_1 \theta' c v_1 \cos\alpha.$$

4. Comme, dans les machines, l'induction peut se produire encore sans mouvement relatif du conducteur et de l'aimant, lorsque celui-ci éprouve des variations, soit par

un changement dans la distribution magnétique, soit par suite de l'aimantation ou de la désaimantation totale ou partielle de l'aimant inducteur, nous allons examiner ce dernier cas et chercher la forme de l'expression mathématique de la quantité d'électricité mise en mouvement.

Soit r la distance à laquelle se trouve une spire du pôle de masse magnétique μ.

Admettons, ainsi qu'on le fait généralement, que $\frac{\mu}{r^2}$ représente l'intensité du champ magnétique H, à une distance r.

La quantité dq d'électricité mise en mouvement, dans une spire de circonférence c, dont le centre est sur l'axe de l'aimant, et qui passe d'une distance $r + dr$ à la distance r en suivant l'axe de l'aimant, est, d'après la formule (23),

$$\int dq = \int \frac{\mu c\, dr}{\mathrm{R} r^2}, \tag{28}$$

à un coefficient près et en remplaçant les lettres par leurs valeurs nouvelles.

Supposons que, sans déplacement relatif, la barre de fer doux, d'abord neutre, s'aimante de telle sorte que le champ magnétique prenne la valeur que nous lui avons assignée.

Un courant induit sera produit dans la spire. Or, la quantité d'électricité mise en mouvement sera la même si, au lieu de considérer une aimantation ou une variation magnétique, on suppose que l'induction soit produite par le déplacement de l'aimant se transportant (sous l'influence d'une force extérieure) d'une distance infinie au point considéré.

Si l'on intègre la formule (28) depuis l'infini jusqu'à r, on aura, pour la quantité d'électricité mise en mouvement,

$$q = \frac{\mu c}{\mathrm{R} r}, \tag{29}$$

la constante étant nulle.

En introduisant le champ magnétique H, la formule (23) se retrouve; on a en effet, pour une spire,

$$q = \frac{Hcr}{R}; \tag{30}$$

r représente dans ce cas b de la formule (23).

De cette formule on passerait facilement à l'intensité et à la force électromotrice, etc.

5. On arriverait encore au même résultat, en appliquant le principe de la conservation de l'énergie.

En effet, le travail effectué par une quantité de magnétisme μ, se transportant d'un point à un autre, sous l'influence des seules forces magnétiques, est égal à la différence des potentiels magnétiques aux points considérés.

Si nous appelons U et U_n le potentiel magnétique pour deux points situés, l'un à une distance r de la spire considérée, l'autre à l'infini, on aura

$$U - U_n = \frac{\mu}{r} - \frac{\mu}{\infty} = \frac{\mu}{r},$$

c'est-à-dire que le potentiel au premier point est la quantité de travail que développerait cette quantité magnétique, en se transportant de l'infini au point considéré, sous l'influence des seules forces magnétiques.

Mais, si le transport de la quantité de magnétisme est produit par une force extérieure, dans le voisinage d'un conducteur fermé, il se produira un mouvement électrique dans ce conducteur, proportionnel à la différence des potentiels magnétiques, à la longueur c du conducteur et inversement proportionnel à sa résistance.

Si nous supposons donc le transport de la masse μ depuis l'infini jusqu'à r, en supposant que la direction du mouvement se fasse perpendiculairement au plan de la spire et passe par son centre, on pourra écrire

$$q = \frac{\mu}{r}\,\frac{c}{R},$$

qui est la formule trouvée précédemment (29). Soient φ l'angle que fait chaque élément avec la ligne qui joint son centre au pôle magnétique, et α l'angle que forme la direction de la vitesse avec la normale au plan déterminé par le pôle magnétique et l'élément de circuit, pour un seul élément ds et une masse magnétique μ; on retrouverait alors la formule de Neumann

$$dq = \frac{\mu\, dr\, ds}{R r^2} \sin\varphi \cos\alpha,$$

au coefficient près.

Dans le cas des formules (24) et (25), nous prenons

$$\sin\varphi \quad \text{et} \quad \cos\alpha = 1.$$

6. Notre but était surtout de trouver la *forme* de l'expression de l'intensité du courant produit par induction, soit que l'on déplace une bobine le long d'un aimant, soit que l'on considère l'induction produite par une variation magnétique, sans déplacement relatif. Comme on le voit, les expressions trouvées ont la même forme dans les deux cas.

L'hypothèse faite est en effet admissible, car le magnétisme ne disparaît pas brusquement dans une barre aimantée. Cette vitesse de désaimantation (ou aimantation) peut être considérée comme un déplacement relatif, qui ferait subir, au point où se trouve l'élément, les variations du potentiel magnétique qui se produiraient dans ce déplacement relatif effectué dans un intervalle de temps très court.

En résumé, nous voyons que, lorsqu'une bobine se déplace suivant l'axe d'un barreau aimanté, la force électromotrice développée est à chaque instant proportionnelle au nombre de spires, à la longueur de la spire moyenne, à la vitesse du mouvement relatif et à l'intensité du champ magnétique que traverse la spire moyenne, à un coefficient

près. Si l'on considère l'induction produite sans déplacement relatif, il faut substituer à la vitesse de translation celle de la variation magnétique.

7. Revenons à l'application de ces formules aux machines.

Genre Siemens. — On voit qu'il suffit de remplacer 2L par c dans les formules (8), (9), (10) et (11), pour avoir la forme de l'expression du courant induit, produit par la présence du fer doux.

i'' étant l'intensité de ce courant induit, H_1 le champ magnétique dû à l'aimantation par influence du cylindre en fer, c la longueur de la spire soumise à l'induction, θ le nombre total des spires, on aura

$$(31)\qquad i'' = \frac{H_1 c\theta \cos\alpha}{R} v.$$

$$(32)\qquad e'' = H_1 c\theta \cos\alpha v,$$

en remarquant que v, la vitesse linéaire du noyau, représente également la vitesse de la variation magnétique dans ce noyau, puisque c'est la rotation du cylindre de fer doux qui fait varier son état magnétique. Or, comme dans une spire il n'y a d'utile que les parties du conducteur qui recouvrent les génératrices du cylindre, cette longueur c est donc égale à 2L; on aura donc

$$(33)\qquad e'' = 2H_1\theta L \cos\alpha v \quad \text{et} \quad i'' = \frac{2H_1\theta L\cos\alpha}{R} v.$$

Si l'on ajoute e'' de la formule (33) avec e de la formule (9), on aura la force électromotrice totale développée dans le circuit; elle sera de la forme

$$(34)\qquad e + e'' = E = 2L\theta v\,(H\cos\alpha + H_1\cos\alpha).$$

On aura aussi

$$(35)\qquad I = \frac{2L\theta v}{R}\,(H\cos\alpha + H_1\cos\alpha),$$

R étant la somme des résistances de tout le circuit.

Si l'on remarque que, dans les deux cas, $\cos\alpha$ est le cosinus de l'angle que forme la direction du mouvement avec la normale au plan mené, par la partie de spire qui suit la génératrice du cylindre, parallèlement aux lignes de forces, il s'ensuit que les $\cos\alpha$ sont les mêmes; les formules (34) et (35) deviennent donc

(36) $$E = 2L\theta v \cos\alpha (H + H_1),$$

(37) $$I = \frac{2L\theta v \cos\alpha}{R}(H + H_1).$$

On a aussi, en remplacant θ et R par leurs valeurs,

(38) $$E = \frac{2LKv \cos\alpha}{g^2}(H + H_1),$$

(39) $$I = \frac{2LKhv \cos\alpha}{l + \lambda}(H + H_1).$$

Ces dernières formules nous permettent d'étudier l'influence de tous les éléments qui entrent dans la construction d'une machine, à un coefficient constant près, que nous n'avons pas voulu traîner dans ces calculs. $\cos\alpha$ peut être de même considéré comme une constante, d'après ce que nous avons dit.

2KL représente le volume du fil qui est utilisé. Si V' est ce volume, on aura

$$V' = l'' g^2;$$

l'' étant la longueur totale du fil utilisé, on pourrait alors écrire la formule (38)

(38 *bis*) $$E = l'' v (H + H_1) C,$$

C étant une constante.

On pourrait de même transformer les autres formules.

On voit que, si l'on retire le fer doux de l'induit, le terme H_1 disparaît, et l'on retrouve les formules (10) et (11).

Le fer de l'induit n'agit donc que comme s'il produisait un accroissement dans le champ magnétique que traverse le fil, sans considérer les variations de la distribution moléculaire magnétique à l'intérieur de l'anneau de fer.

En d'autres termes, si nous supposons que le cylindre de fer ne tourne pas et que les fils tournent seuls, la quantité d'électricité mise en mouvement sera la même que si le cylindre de fer tournait avec les fils; et il est clair que, si le cylindre de fer ne tourne pas, les modifications moléculaires magnétiques n'existant plus, on ne peut les invoquer.

Cette conclusion serait rigoureuse si les champs magnétiques restaient invariables, quelles que soient l'allure de la machine et l'intensité du courant produit. Or le courant même qui circule dans l'induit réagit sur le champ magnétique H_1, et cela d'autant plus qu'il est, pour ainsi dire, moins fixé par l'influence de l'inducteur. Il est certain que, si l'on avait des champs magnétiques conservant une intensité constante, c'est-à-dire saturée magnétiquement, de telle sorte qu'ils ne subissent plus les influences des variations de l'intensité du courant, il y aurait alors proportionnalité entre les premier et deuxième membres de ces équations, lorsque l'on ferait varier l'un des éléments du second. De plus les formules ne tiennent pas compte de la position des balais qui doivent recueillir le courant au collecteur. Si cette position est mauvaise, une partie du courant n'est pas recueillie. Il faut donc toujours supposer que le calage des balais est le plus favorable, c'est-à-dire qu'ils sont au point où sur le collecteur les courants de chaque partie de l'anneau viennent s'ajouter en quantité.

D'une manière générale, si l'on suppose au champ magnétique la valeur qu'il a réellement, pour une résistance extérieure déterminée, pour une vitesse donnée, ces for-

mules seront suffisamment exactes pour guider dans la pratique.

Genre Gramme. — En adoptant les mêmes notations, on aura, pour la force électromotrice produite dans les fils, par l'induction provenant de la présence du fer dans l'induit, sans recommencer les calculs,

$$(40)\qquad e'' = \frac{H_1 \theta c \cos\alpha \,(v + v')}{2},$$

$\frac{v + v'}{2}$ étant la vitesse du déplacement linéaire du noyau de fer de la bobine, puisque v et v' sont les vitesses des fils extérieurs et intérieurs,

$$(41)\qquad i'' = \frac{H_1 \theta c \cos\alpha}{2R}(v + v').$$

D'autre part, on a, d'après la formule (21),

$$(42)\qquad i = \frac{\theta L \cos\alpha}{R}(Hv - H'v').$$

La formule (42) est celle dans laquelle H désigne le champ magnétique traversé par les fils extérieurs de l'anneau, et H' celui traversé par des fils intérieurs; H_1 désigne toujours l'augmentation que la présence du fer de l'induit apporte dans l'intensité primitive du champ magnétique. Multiplions et divisons par 2 la formule (42), et, remarquant que l'induction due au fer doux se produit presque entièrement sur les fils qui sont sur les génératrices de l'anneau, nous pourrons regarder c de (41) comme sensiblement égal à 2L. Il viendra alors, au lieu de (42),

$$(43)\qquad i = \frac{2L\theta \cos\alpha}{2R}(Hv - H'v')$$

et, au lieu de (41),

$$(44)\qquad i'' = \frac{2L\theta \cos\alpha}{2R}(H_1 v + H_1 v').$$

Des formules (43) et (44) nous pourrons tirer l'intensité totale

$$(45)\quad \mathrm{I} = \frac{\mathrm{L}\theta\cos\alpha v}{\mathrm{R}}(\mathrm{H}+\mathrm{H}_1) - \frac{\mathrm{L}\theta\cos\alpha v'}{\mathrm{R}}(\mathrm{H}'-\mathrm{H}_1),$$

$$(46)\quad \mathrm{E} = \mathrm{L}\theta\cos\alpha v(\mathrm{H}+\mathrm{H}_1) - \mathrm{L}\theta\cos\alpha v'(\mathrm{H}'-\mathrm{H}_1),$$

et, en fonction du diamètre, des fils de la section,

$$(47)\quad \mathrm{E} = \frac{\mathrm{LK}\cos\alpha v}{g^2}(\mathrm{H}+\mathrm{H}_1) - \frac{\mathrm{LK}\cos\alpha v'}{g^2}(\mathrm{H}'-\mathrm{H}_1),$$

et I en fonction de la longueur du circuit et de sa conductibilité,

$$(48)\quad \mathrm{I} = \frac{\mathrm{LK}h\cos\alpha v}{l+\lambda}(\mathrm{H}+\mathrm{H}_1) - \frac{\mathrm{LK}h\cos\alpha v'}{l+\lambda}(\mathrm{H}'-\mathrm{H}_1).$$

LK représente le demi-volume occupé par les fils subissant l'induction. Comme on peut s'en rendre compte, le premier terme du second membre des formules (45), (46), (47), (48) représente l'intensité et la force électromotrice qui se produiraient dans les fils extérieurs de l'anneau, dont chacun a une longueur L, et considérés comme s'ils étaient seuls.

Les seconds termes des seconds membres des mêmes formules représentent l'action sur les fils intérieurs considérés isolément.

On voit le rôle considérable que joue le fer doux de l'anneau induit, puisque les seconds termes de ces formules deviennent plus petits à cause du facteur $(\mathrm{H}'-\mathrm{H}_1)$.

Si H_1 devenait égale à H', ce second terme disparaîtrait.

Il est même possible que ce soit réalisé, si l'on songe que H' est bien inférieur à H.

Il n'y aurait donc rien d'étonnant à ce que dans de bonnes conditions de construction, c'est-à-dire avec un rapport convenable entre la masse de fer de l'induit et le champ magnétique inducteur, les formules dont nous avons parlé se réduisissent au premier terme.

On aurait dans ce cas

$$(49) \qquad I = \frac{L\theta\cos\alpha v}{R}(H + H_1).$$

La présence du fer dans l'induit a donc une très grande importance dans ce type de machine. Il joue à peu près le fameux rôle d'écran dont on a tant parlé, non pas en empêchant l'induction de se produire sur les fils intérieurs, ce qui serait faux, mais en neutralisant en partie la force électromotrice inverse qui prend naissance dans les fils intérieurs qui traversent un champ magnétique moins intense.

Pour l'induction relative à la présence du fer doux dans l'induit, la longueur du fil négligé, en considérant la spire c comme sensiblement égale à $2L$, est $2(r - r')$.

Parmi les termes H, H', H_1 représentant l'intensité du champ magnétique à la distance r, r', H_1 étant le champ dû au noyau de fer, nous négligerons H et H' dont les lignes de force sont perpendiculaires à celles de H_1 dans les régions des fils dont nous parlons. Ces parties des fils sont d'ailleurs et restent parallèles aux lignes de force de H et de H'.

L'intensité magnétique utile aura donc pour valeur H_1.

La vitesse des fils sera $\frac{v + v'}{2}$, qui représente également celle de la variation magnétique.

Le terme, négligé dans la force électromotrice de la formule (46), est donc

$$2(r - r')\theta H_1\left(\frac{v + v'}{2}\right),$$

de telle sorte que la formule plus exacte donnant E serait, au lieu de la formule (46),

$$(46\ bis) \quad \left\{ \begin{aligned} E = {} & L\theta\cos\alpha v(H + H) \\ & - L\theta\cos\alpha v'(H' - H_1) + (r - r')\theta(v + v')H_1. \end{aligned} \right.$$

Ce troisième terme n'a généralement pas une grande valeur, dans le type Gramme proprement dit.

Mais il n'en serait pas de même si l'anneau était plat, comme dans les machines de MM. Schucker et Gülcher : ce dernier terme serait alors prépondérant. Il était donc utile d'en donner l'expression.

Cette formule montre, comme les précédentes, que, si l'on suppose que l'intensité du champ magnétique inducteur diminue, la vitesse de rotation restant constante, la force électromotrice diminuera elle-même, en admettant que le champ magnétique produit par l'influence de l'inducteur sur le fer de l'induit soit sensiblement proportionnel à l'intensité du champ magnétique inducteur, ce qui est vrai dans de certaines limites et quand on est éloigné de la saturation.

Dans ces formules, l'angle de calage des balais n'entre pas. On suppose toujours le calage donnant l'effet maximum.

Le champ magnétique total dépend de l'intensité du courant. Si cette intensité est suffisante, pour qu'il y ait à peu près saturation magnétique de l'inducteur et de l'induit, le calage pourra rester constant sans grand inconvénient, si le champ inducteur est indépendant ou ne l'est pas.

Si l'inducteur est excité par un courant indépendant et relativement faible, l'induit sera faiblement influencé par le champ inducteur, tandis que, par la réaction du courant qui circule dans l'induit, il le sera fortement; le terme H_1 dépendra surtout de l'intensité du courant, laquelle intensité est fonction de la résistance totale. La variation de cette résistance rompra donc la proportionnalité entre l'inverse de la résistance et l'intensité.

D'une manière générale, comme il n'y a pas proportionnalité entre l'intensité et les champs magnétiques produits, le produit RI devra diminuer à vitesse constante, à

mesure que R diminuera, même en modifiant convenablement le calage. Cet effet sera plus sensible pour le type Gramme que pour le genre Siemens, puisque le fer doux de l'induit y joue un rôle plus important.

8. Toutes ces formules devraient être multipliées par un coefficient qui dépend de la forme de l'inducteur, de l'induit, de l'épanouissement des pôles de l'inducteur, etc.; mais alors ce sont des constantes que l'on pourra déterminer en bloc, en mesurant chacun des termes de la formule employée. Cette constante sera comprise malheureusement dans le terme qui renferme le champ magnétique; mais on pourrait la déterminer, pour une intensité donnée, en ayant soin de ne faire passer dans l'électro-inducteur qu'un courant de faible intensité et séparément. On serait alors loin de la saturation magnétique, et, dans ce cas, la loi qui lie l'aimantation d'un électro-aimant à l'intensité du courant qui l'excite est sensiblement une fonction linéaire. On ferait varier l'intensité du courant excitateur en maintenant constante la vitesse de rotation de l'induit. Ensuite on maintiendrait constante l'intensité du courant qui anime l'électro-inducteur et l'on opérerait avec de faibles vitesses. On déduirait des équations trouvées la constante et la valeur du champ magnétique avec quelque approximation. Dans les machines où l'électro-inducteur est excité par le courant même de l'induit, la force électromotrice doit diminuer lorsque l'on atteint d'assez grandes vitesses, l'intensité du courant ayant déjà saturé magnétiquement le fer de l'induit. Il en résulte que le terme des formules qui contient H_1 n'augmente plus à partir d'une certaine vitesse.

On ne peut pas non plus augmenter trop la masse de fer mobile induite, car alors le temps de désaimantation, ou cette vitesse de désaimantation, devient considérable en face de la vitesse linéaire du noyau de fer doux de l'induit. Les pôles sont trop déplacés, et il n'y a plus concordance entre

les deux sortes d'induction dont nous avons parlé. Et même, avec la faible masse que l'on donne habituellement au fer de l'induit, si la vitesse de rotation devient trop considérable, l'amplitude de la période variable et l'influence magnétique ayant de moins en moins de temps pour se produire, les variations magnétiques diminuent de grandeur, et la force électromotrice diminuera aussi par rapport à la vitesse.

Dans l'anneau *genre Gramme,* le fer étant symétrique, il en résulte que, dans sa rotation, les pôles produits sont toujours dans la même situation relative par rapport aux fils induits. Seulement ces pôles se trouvent déplacés dans le sens de la rotation, parce qu'il faut un certain temps pour que l'équilibre magnétique s'établisse : c'est par le fait un équilibre dynamique.

Ce temps devrait être d'autant plus court que la vitesse de rotation serait plus grande et à peu près proportionnelle. Nous disons à peu près, parce que, si α représente l'arc compris entre les deux positions d'un pôle produit par influence sur l'anneau, lorsque celui-ci est au repos ou en mouvement, cet arc augmente un peu avec la vitesse.

La proportionnalité est d'autant plus exacte que la masse de fer de l'anneau est plus faible, moins épaisse. C'est ce qui fait qu'en général on compose l'anneau de fils de fer. Les spires de ces fils sont en outre isolées les unes des autres et, leurs plans étant perpendiculaires à l'axe de rotation, il ne s'y développe aucun courant du genre de ceux dits d'Arago. Ces courants ne différant en rien des autres, on peut les traiter par les formules que nous avons données.

Il résulte de ce que nous venons de dire que, si nous considérons l'induction produite sans déplacement relatif de l'anneau de fer et des bobines qui le recouvrent, nous pouvons substituer la vitesse linéaire de rotation de cet anneau à sa vitesse de variation magnétique, lorsque la vi-

tesse est modérée. Lorsque la vitesse augmente, ces variations se produisent proportionnellement à la vitesse, mais leur grandeur diminue.

Quoique l'anneau n'ait pas une circonférence comme section, ces formules sont applicables.

A cause de la position fixe qu'occupent dans l'espace les pôles produits, par l'influence de l'aimant inducteur, sur l'anneau de fer doux, quelques auteurs, pour donner la théorie de la machine Gramme, ont imaginé de regarder l'anneau de fer doux comme fixe, et les bobines comme se mouvant autour de cet anneau, avec la vitesse que l'ensemble aurait réellement. Cette manière d'envisager la question conduit à appliquer nos formules et donne finalement la même quantité d'électricité mise en mouvement.

Gaugain a démontré directement par l'expérience l'exactitude de nos déductions, dans un Mémoire sur la machine Gramme, inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique* (1).

Gaugain examine d'abord au Chapitre VII les cas où des courants sont produits par les changements moléculaires qui s'opèrent dans l'état magnétique d'un barreau.

« Supposons, dit-il, que, ayant fixé une bobine contre le pôle d'un aimant fixe lui-même, on fasse glisser un barreau en fer doux à l'intérieur de la bobine et dans le sens de son axe, on obtient un courant d'induction qui ne peut plus être attribué qu'aux changements qui s'opèrent dans l'état magnétique du barreau, puisque le pôle formé dans ce barreau conserve sensiblement la même position dans l'espace et que la position de la bobine est également invariable... »

Au Chap. XVI, il analyse à fond le phénomène et conclut, au Chap. XVII :

« Dans le cas, au contraire, de la machine de Gramme,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, 1873, p. 324, Chap. VII, XVI, XVII.

le courant induit résulte exclusivement du déplacement de l'hélice : je m'en suis assuré en procédant exactement de la même manière que pour le barreau de fer droit. L'anneau étant dépouillé de l'hélice sans fin qui l'enveloppe quand la machine est complète, j'ai enroulé sur une portion de cet anneau un fil de cuivre couvert de soie, de manière à former un petit toron assez lâche pour pouvoir glisser librement sur l'anneau, et j'ai déterminé la valeur relative des courants obtenus : 1° en déplaçant le toron seul; 2° en déplaçant simultanément le toron et l'anneau; 3° en maintenant le toron dans une position invariable et en faisant tourner l'anneau seul. La direction et l'amplitude du mouvement restant toujours les mêmes, j'ai trouvé que le courant développé était un peu plus faible dans le deuxième cas que dans le premier, et que dans le troisième cas l'on n'obtenait qu'un courant très faible, dirigé en sens inverse de ceux qui étaient obtenus dans les deux premiers cas. On voit que *les changements qui se produisent dans l'état magnétique de l'anneau non seulement ne contribuent pas à la production du courant fourni par la machine, mais qu'ils lui font obstacle dans une certaine mesure*..... »

On sait également que, dans les premières machines électrodynamiques construites par la maison Siemens et Halske, l'armature de fer était fixe, et que les fils enroulés sur un deuxième cylindre *non magnétique* étaient mobiles autour de la première armature cylindrique en fer. Le courant produit était dans ce cas aussi énergique que dans les machines actuelles, où l'armature tourne avec les fils.

L'éminent docteur O. Frœlich, de Berlin, qui a fait de nombreuses expériences dans les ateliers de la maison Siemens, nous a relaté que cette maison n'avait renoncé à ce mode d'armature fixe qu'à cause des difficultés de construction.

« Il est incontestable, dit-il, que l'armature de fer dé-

vore une certaine énergie; car, si l'on magnétise les électro-aimants d'une machine quelconque, que l'on mette en mouvement l'armature, les bobines ayant leur circuit ouvert, on peut facilement mesurer l'énergie nécessaire à la rotation de l'armature, par exemple par le dynamomètre Von Hefner Alteneck. Cette énergie, qui peut monter jusqu'à un cheval et plus, n'est pas dépensée dans les machines à armature fixe : c'est donc un avantage incontestable, au point de vue de l'économie, de fixer son armature. »

De plus M. Frœlich a fait, à ma demande, sur une petite machine dynamo-électrique, des expériences qui confirment celles de Gaugain. Le mouvement seul de l'armature ou anneau de fer, la bobine étant fixe, ne donne qu'un courant insignifiant.

Si, au lieu de paquets de fils de fer dans la machine Gramme, Siemens, etc., on mettait du fer plein, le champ magnétique serait plus renforcé; mais on perdrait : 1° l'énergie dépensée en pure perte par les courants d'induction d'Arago se produisant au sein de l'armature; 2° le temps de désaimantation d'une armature pleine augmentant, elle reviendrait difficilement à l'état neutre pour des vitesses de rotation un peu rapide, ce qui nuirait à l'intensité totale du champ magnétique traversé par les fils et déplacerait la ligne des pôles de l'armature encore davantage, de telle sorte que l'induction sur les bobines se ferait dans de moins bonnes conditions. (Il ne faut pas perdre de vue que le champ magnétique de nos formules n'est qu'un champ moyen.) Le phénomène exagéré serait le cas où l'armature serait en acier. Il y a donc, tout compte fait, avantage à employer des armatures formées de fils de fer.

9. Pour les machines *genre Siemens*, les conclusions seraient les mêmes, mais la quantité d'électricité mise en mouvement par les courants de désaimantation du noyau serait moins grande que dans l'anneau Gramme relativement, le fer y étant moins bien utilisé. En revanche, les formules

montrent que le fil est mieux utilisé dans les machines genre Siemens.

Mais, au point de vue du travail développé pour produire un certain débit électrique, cela n'a pas d'importance, puisque l'énergie dépensée dépend toujours du produit de la force électromotrice par l'intensité, à condition qu'il ne se produise aucun courant parasite.

D'un autre côté, une forte masse de fer de l'anneau induit a un inconvénient, comme nous l'avons montré, lorsque l'on veut atteindre des vitesses de rotation considérables pour débiter de l'électricité à haute tension.

En effet, si dans un induit on n'emploie pas de fer, on n'est limité pour la vitesse de rotation que par la résistance des organes de la machine à la force centrifuge aux chocs, etc.; et si l'on traçait une courbe ayant pour abscisses les vitesses de rotation et pour ordonnées les forces électromotrices obtenues, on trouverait une ligne se maintenant droite à très peu près, qui finirait cependant par se courber à cause du temps très appréciable de décharge de l'extra-courant de rupture, courant nuisible qui se révèle par les étincelles aux balais. Ce temps de décharge remplacerait ici la période variable d'aimantation. Il faut naturellement supposer l'inducteur excité séparément. Dans le cas où l'anneau renfermerait du fer, si l'on refaisait la même courbe, elle s'abaisserait beaucoup plus rapidement pour les raisons données plus haut.

Cela ne veut pas dire que pour les très grandes vitesses, comme on sera appelé à le faire bientôt, il ne faille pas mettre de fer; au contraire, il faut augmenter les dimensions de la machine et par suite l'anneau.

10. Il nous a semblé que le meilleur moyen de faire la théorie d'une machine, c'était d'en calculer le débit électrique, c'est-à-dire la quantité d'électricité mise en mouvement, pendant que l'induit tourne d'un angle donné. On voit pourquoi nous avons choisi 90° pour calculer plus

simplement ce débit, et nous débarrasser de coefficients qui rendent moins claires les formules; mais le lecteur pourra au besoin les rétablir.

En résumé, la théorie de ces machines doit nous apparaître plus simplement. Nous l'avons séparée en deux parties : 1° l'induction sur les fils induits considérés comme s'ils étaient seuls, et 2° l'induction produite par la présence du fer dans l'induit. Nous avons vu que, pour les machines genre Siemens et Gramme, le rôle du fer doux se bornait à un renforcement du champ magnétique, et que la force électromotrice développée se produisait comme si le fer de l'induit ne tournait pas; que la variation de la force électromotrice était relativement faible, à cause du grand nombre de sectionnements de la bobine qui sont à la fois soumis à l'induction et qui forment une moyenne à peu près constante. La bobine Siemens classique, dont la section du fer induit a la forme d'un double T, est inférieure à cause des grandes variations de l'intensité. Les variations produites dans l'intensité du courant peuvent être assimilées aux chocs qui se produisent dans les machines à vapeur à un seul piston. Ce sont des pertes de forces vives, et cette considération est du genre de celles qui ont fait créer le type à quatre cylindres. L'épanouissement des pôles des inducteurs concourt au même but, en rendant le champ magnétique plus uniforme.

Dans cette dernière machine à un seul sectionnement, le $\cos\alpha$ moyen est égal à $\frac{2}{\pi}$, ce que l'on voit par le théorème des moments par rapport au plan de projection XV, c'est-à-dire que l'intensité moyenne est environ les $\frac{2}{3}$ du maximum, quand $\cos\alpha = 1$.

11. Quoique nous n'ayons cité que deux genres, ces formules sont applicables au plus grand nombre des types existants.

Prenons la machine magnéto-électrique de M. de Méri-

tens. Ses machines donnent des courants alternatifs ou continus, suivant que l'on emploie comme inducteurs une série d'aimants dont les pôles sont alternés, ou bien des inducteurs formés de faisceaux de lames d'acier, qui, toutes aimantées dans le même sens, réalisent des pôles épanouis d'une grande surface.

L'influence de l'inducteur n'a qu'un rôle secondaire dans la question qui nous occupe.

Nous pouvons cependant dire que, dans les machines magnéto-électriques, le champ magnétique coûte moins cher que dans les dynamo-électriques s'excitant elles-mêmes.

Dans l'anneau de grand diamètre de M. de Méritens, la quantité de fer est considérable : les courants de désaimantation jouent donc un rôle prépondérant; les formules (48, etc.) de la machine Gramme, lui sont applicables. On comprend que H_1 puisse dans ce cas devenir $> H'$ et que le second terme de la formule (48) devienne alors positif.

Mais nous ne voyons dans cette machine que deux sortes d'induction comme toujours : celle sur les fils, qui est faible et directe, et celle produite par la variation magnétique du fer de l'induit.

Dans les machines du type Clark, Lontin, etc., il n'y a par le fait qu'une seule sorte d'induction : c'est celle due à la variation magnétique du noyau de l'induit.

La théorie de ces machines est facile à comprendre en appliquant ce que nous avons dit aux n°s 3 et 8.

Prenons par exemple la machine classique de Clark.

Soient A et B les deux pôles de l'aimant inducteur, et une bobine disposée en face, comme on sait. Supposons-la sur le pôle A.

Si cette bobine munie de son noyau est déplacée d'une manière quelconque, de façon à la faire arriver en face du pôle B, la quantité q d'électricité mise en mouvement sera la même dans tous les cas, quelles que soient la longueur du

chemin parcouru par la bobine et sa vitesse. Dès lors nous pouvons supposer, comme nous l'avons fait au n° 3, que la bobine s'éloigne du point A jusqu'à une distance infinie et revienne de l'infini jusqu'en B. Les formules données au n° 3 étant applicables, on retrouverait pour l'intensité et la force électromotrice les formules (24) et (25).

La vitesse de ce genre de machines est limitée par le temps de charge et de décharge des électro-induits. On a donc intérêt à ne pas leur donner une allure trop rapide. Ce que nous avons dit de la machine Clark s'applique au genre Lontin. Il nous semble inutile d'insister plus longtemps sur ce sujet, et de passer en revue les types extrêmement variés que peuvent prendre les machines dynamo- et magnéto-électriques.

Nous dirons cependant un mot des machines dites de quantité, c'est-à-dire celles qui débitent une grande quantité d'électricité à une faible tension. Pour faire une bonne machine de quantité, il suffit de replier les barres de cuivre rouge ayant la forme d'une spire et ayant la même section qu'un des sectionnements de la bobine induite d'une machine Siemens ou autre. Le numérateur de la formule (39) ne change pas et le dénominateur peut devenir très petit, si l'on a soin de faire λ aussi petit que possible. En revanche, dans la formule (38), g^2 devenant très grand, E devient très petit.

On voit quel intérêt il y a à avoir de très larges balais au collecteur et de véritables barres de cuivre comme conducteurs à l'extérieur de la machine.

12. Nous pouvons maintenant énoncer quelques propositions déduites de nos formules et applicables à toutes les machines en général.

Si l'on suppose invariable le champ magnétique inducteur, la vitesse de rotation et le volume occupé par le fil induit, le débit électrique sera inversement proportionnel à la somme des longueurs du fil induit et du con-

ducteur extérieur réduit en fil de même diamètre que celui de l'induit.

Le *débit électrique* est indépendant de la vitesse de rotation de l'induit ; c'est-à-dire que, pour un certain nombre de tours, il sera exactement le même, quel que soit le temps employé pour accomplir ce nombre de tours.

On suppose toujours un champ magnétique inducteur indépendant.

En supposant constants les mêmes éléments, la *force électromotrice* est à peu près proportionnelle à la vitesse de rotation et en raison inverse de la section du fil induit ou, ce qui est la même chose, proportionnelle au nombre de tours que fait le fil induit ou à la longueur de ce fil.

La *force électromotrice* est indépendante de la résistance du circuit, en supposant la saturation magnétique de l'inducteur et de l'induit, ou un champ magnétique invariable.

Toutes choses étant égales, l'*intensité* et la force *électromotrice dans les machines type Siemens* sont proportionnelles à l'intensité *totale* du champ magnétique.

Dans les machines à enroulement Gramme, de Méritens, etc., l'*intensité* et la *force électromotrice* sont proportionnelles au facteur

$$v(H + H_1) - v'(H' - H_1),$$

en donnant aux deux termes de cette dernière formule la signification que nous leur avons assignée.

Si l'on suppose constants le champ magnétique et la vitesse de rotation, que d'autre part la forme et la figure de l'espace occupé par le fil soient invariables, le rapport des intensités sera inversement proportionnel à celui de la somme des longueurs du fil induit, et du circuit extérieur réduit en fil de même diamètre que celui de l'induit [formule (39) et (48)].

De même, en partant des formules (38) et (47), le rapport des forces électromotrices sera égal à celui du nombre de tours que fait l'induit sur la bobine, ou bien au rapport inverse des sections des fils de l'induit.

Ces propositions ne sont que la traduction des formules (12) et (13) qui sont, comme nous le voyons par les formules (38), (39), (47) et (48), applicables aux machines genres Siemens et Gramme.

En multipliant l'une par l'autre les expressions de l'intensité et de la force électromotrice, et en prenant les rapports, on trouvera que pour deux bobines identiques de forme et de volume, mais bobinées avec des fils de diamètres différents, le rapport de l'énergie dépensée par seconde en kilogrammètres est inversement proportionnel au volume total du fil (y compris le circuit extérieur), le circuit étant toujours réduit en fil de même diamètre que celui de l'induit. En marquant d'accents les lettres se rapportant au deuxième induit, on aurait

$$(51)\qquad \frac{\mathrm{EI}}{\mathrm{E'I'}} = \frac{\mathrm{R}'\theta^2}{\mathrm{R}\,\theta'^2} = \frac{\mathrm{R}'l^2}{\mathrm{R}\,l'^2} = \frac{\mathrm{R}'g'^4}{\mathrm{R}\,g^4},$$

l et l' étant les longueurs des deux fils induits, toujours en supposant égales les vitesses de rotation et un champ magnétique inducteur indépendant.

Les résistances des bobines induites sont souvent au-dessous de $\frac{1}{10}$ d'ohm, si l'on voulait transporter de l'énergie à une certaine distance; on voit combien serait réduite l'intensité du courant, si le circuit extérieur avait simplement quelques ohms de résistance.

Il faut donc mettre sur l'induit du fil d'autant plus fin, que la distance à laquelle on veut transporter de l'énergie est plus grande. On n'est limité que par la haute tension qu'acquiert l'électricité débitée avec des fils très fins sur l'induit; ce n'est plus qu'une question de très bon isolement.

Si l'on fermait le courant de la machine sur elle-même, c'est-à-dire en circuit nul, l'énergie dépensée par seconde, avec les deux induits de même volume, mais ayant des fils différents, serait la même dans les deux cas, comme on peut s'en rendre compte, formule (51), car alors les volumes des fils sont égaux par hypothèse; mais elle serait bien différente avec un même circuit extérieur.

Des formules (3 *bis*) on tire en effet, pour transformer la formule (51),

$$(52)\qquad \frac{\mathrm{EI}}{\mathrm{E'I'}} = \frac{(r'_1+\rho)g'^4 h}{(r_1+\rho)g^4 h} = \frac{\mathrm{V}+h\rho g'^4}{\mathrm{V}+h\rho g^4},$$

ρ étant la résistance constante extérieure.

Ces propositions permettent donc de savoir dans quelles proportions varieraient l'intensité et la force électromotrice d'une machine donnée, si, toutes choses étant égales, on remplaçait la bobine induite par une autre identique de forme, mais recouverte d'un fil ayant un diamètre différent du premier et occupant le même volume.

On pourrait appliquer les mêmes procédés aux galvanomètres, qui ne sont que de petites machines non munies de commutateur. Le galvanomètre apériodique de MM. Marcel Deprez et d'Arsonval n'est qu'une petite machine Siemens, dont l'induit n'a qu'un seul sectionnement, ou un seul cadre, comme on dit encore.

Pour la bobine de Ruhmkorff, où il y a induction sans déplacement relatif, la haute tension que l'on observe est due à la rapide variation de l'état du circuit inducteur et du noyau; de plus, le fil induit étant très fin, la formule (30) rend compte du résultat; mais, si l'on voulait exposer plus complètement cette question, il faudrait procéder comme nous l'avons déjà fait, c'est-à-dire considérer 1° l'action par les fils seuls et 2° par la présence du fer doux. En appliquant le principe de la conservation de l'énergie, on verrait que le noyau de fer est un véritable accumulateur

de force vive. Il demande un certain temps pour acquérir son maximum d'aimantation, et rend en courant induit l'énergie dépensée par l'aimantation.

13. Supposons maintenant que l'on veuille savoir comment varieraient l'intensité et la force électromotrice, si, dans un champ magnétique que nous supposons constant, on faisait tourner avec la même vitesse de rotation un induit de dimensions différentes, mais semblable à un autre dans toutes ses parties. Nous supposerons les inducteurs formés d'aimants permanents en nombre variable, suivant la grandeur de la machine, ou bien excités séparément de manière à réaliser cette condition.

Soit M ce rapport constant de similitude.

Si nous conservons la même notation, en mettant des accents pour distinguer les facteurs qui se rapportent à chaque induit, on aura, d'après la formule (36), en remplaçant v par $r\omega$, r étant le rayon moyen,

$$\frac{E}{E'} = \frac{L\theta r}{L'\theta' r'} = M^2, \tag{53}$$

car $\theta = \theta'$, les nombres de tours étant les mêmes dans deux induits semblables.

D'après la formule (37), on aura

$$\frac{I}{I'} = \frac{LR'r}{RL'r'}. \tag{54}$$

Si l'on suppose que la machine fonctionne en circuit nul,

$$\frac{R'}{R} = \frac{l'g^2}{g'^2 l} = M;$$

remplaçant dans (54), il vient

$$\frac{I}{I'} = M^3 \tag{55}$$

Si l'on suppose une résistance extérieure différente, on aurait, par la formule (39),

$$\frac{I}{I'} = \frac{l' + \lambda'}{l + \lambda} M^4. \tag{56}$$

Si l'on suppose la résistance extérieure ρ constante dans cette formule,

$$\frac{l'}{l} = \frac{1}{M} \quad \text{et} \quad \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{1}{M^2},$$

puisque l'on a, par hypothèse,

$$\rho = \frac{\lambda'}{hg'^2} = \frac{\lambda}{hg^2}.$$

Si le circuit extérieur variait dans le même rapport que le circuit intérieur, on retrouverait la formule (55).

Si nous multiplions les formules (53) et (55) l'une par l'autre, nous aurons

$$\frac{EI}{E'I'} = M^5. \tag{57}$$

Nous pouvons en conclure que le rapport de l'énergie dépensée par seconde en kilogrammètres dans les deux machines varie comme la cinquième puissance de leur rapport de similitude.

En multipliant l'une par l'autre les formules (53) et (56), on aurait

$$\frac{EI}{E'I'} = M^{6'} \frac{l' + \lambda'}{l + \lambda}. \tag{57 bis}$$

Nous savons que, lorsque l'on fait tourner une machine dynamo-électrique, on a à vaincre à chaque instant la grandeur du couple de rotation produit par le passage de son propre courant dans l'induit, qui tend, d'après la loi de Lentz, à lui imprimer le même mouvement en sens contraire.

Si donc F est l'effort tangentiel développé sur l'induit, à chaque extrémité d'un même diamètre AB (*fig.* 1), par le passage d'un courant d'intensité I, cet effort sera le même que celui qu'il faudrait développer à chaque instant pour faire produire à la machine un courant d'intensité I. Si r est le rayon moyen du cylindre induit, le moment du couple de rotation sera pour la spire AB, d'une manière générale,

$$S \cos\alpha HI = 2rL \cos\alpha HI.$$

$2rL$ est la surface de la spire AB, H le champ magnétique.

Faisons comme précédemment, sans recommencer le calcul. Si θ est le nombre de spires et $H + H_1$ le champ magnétique d'une machine Siemens, le moment du couple de rotation sera, pour l'induit,

$$(58) \qquad 2rL\theta \cos\alpha (H + H_1) I = F 2r;$$

d'où l'on tire

$$(59) \qquad F = L\theta \cos\alpha (H + H_1) I.$$

Il en résulte : 1° que l'effort tangentiel que l'on a à vaincre dans une machine que l'on fait mouvoir, soit celui qui est produit, quand on fait passer un courant dans cette machine ne dépend que de la longueur du fil, de l'intensité du courant produit (ou de celui que l'on fait passer dans l'induit) et du champ magnétique; 2° que dans un champ magnétique uniforme cet effort est indépendant du diamètre de l'induit et par suite de son volume.

Ainsi, si l'on suspendait un anneau de Gramme de manière que son axe soit vertical, il n'y aurait aucun effort tangentiel produit sous l'action de la composante horizontale terrestre, si l'on y faisait passer un courant; car les fils intérieurs développeraient un effort tangentiel égal à celui des fils extérieurs, mais les moments de rotation seraient différents.

Sans faire tout le calcul qui va suivre, nous pouvons donner pour le genre Pacinotti la valeur de ces efforts et des moments de rotation. Conservons les mêmes notations adoptées depuis la formule (40). Nous avons vu que l'on pouvait considérer la présence du fer dans l'induit, comme ne produisant qu'une modification dans les valeurs des intensités des champs magnétiques intérieurs et extérieurs.

Soient donc $(H + H_1)$ la valeur du champ extérieur et $(H' - H_1)$ celle du champ magnétique intérieur, L étant la longueur de la partie du fil parallèle à l'axe de rotation et projetée en A (*fig.* 1); l'effort tangentiel pour cette longueur de fil sera

$$L \cos\alpha (H + H_1) I,$$

I étant l'intensité du courant produit par une vitesse de rotation ω, ou l'intensité du courant circulant dans ce fil. S'il y a θ fils ou θ spires, l'effort tangentiel pour les fils extérieurs aura pour valeur

$$F = L\theta \cos\alpha (H + H_1) I.$$

Le moment de rotation de la force F par rapport à l'axe O sera

$$Fr = rL\theta \cos\alpha (H + H_1) I.$$

De même on aurait, pour les fils intérieurs,

$$-F' = -L\theta \cos\alpha (H' - H_1) I.$$

Le moment de cette force serait, par rapport à l'axe O,

$$-F'r' = -r'L\theta \cos\alpha (H' - H_1) I.$$

Nous mettons le signe —, parce que le courant circule en sens inverse dans les fils intérieurs et extérieurs.

Si nous multiplions par ω pour avoir les travaux T' de ces forces, nous aurons

$$(a) \quad \left\{ \begin{aligned} T' &= Fr\omega - F'r'\omega \\ &= L\theta \cos\alpha v (H + H_1) I - L\theta \cos\alpha v' (H' - H_1) I. \end{aligned} \right.$$

Si E′ représente la force électromotrice développée dans les fils extérieurs, E″ celle de sens contraire développée dans les fils intérieurs par la rotation de l'anneau, on aura

$$(b) \qquad (E' - E'')I = EI$$

(E étant la force électromotrice résultante); (*b*) représente l'énergie développée par seconde qui doit se retrouver sous forme de courant dans le circuit.

En vertu du principe de la conservation de l'énergie et de la loi de Lenz, nous pouvons égaler les équations (*a*) et (*b*), puisque le premier membre de (*a*) représente l'énergie développée, ce qui donne

$$(c) \quad \left\{ \begin{array}{l} L\theta \cos\alpha v(H + H_1)I \\ \qquad - L\theta \cos\alpha v'(H' - H_1)I = E'I - E''I = EI. \end{array} \right.$$

Nous voyons alors que I disparaît et que l'on retrouve la formule (46); c'est donc une vérification :

$$(46) \quad E = L\theta \cos\alpha v(H + H_1) - L\theta \cos\alpha v'(H' - H_1) = E' - E''.$$

Remarquons encore que le premier terme du second membre de cette dernière équation représente E′ et que le second terme représente E″.

Le calcul qui va suivre se rapporte au genre Siemens.

On pourrait tout aussi facilement l'appliquer au type Gramme, mais la longueur des formules nous a fait préférer exposer le premier genre. Ces calculs n'offrent d'ailleurs aucune difficulté.

L'énergie tout entière ne se retrouve pas rigoureusement sous forme de courant dans toutes les machines.

Il y a toujours des courants parasites qui prennent naissance dans la rotation, et qui ne sont pas recueillis. Avec un induit dont l'anneau serait en fer plein, on aurait un échauffement considérable de l'anneau, et cette chaleur produite en pure perte serait autant à retrancher de l'énergie retrouvée dans le circuit sous forme de courant

utilisable. C'est justement de cette façon que l'on reconnaît qu'une machine est bonne ou mauvaise; car on peut concevoir des machines où il faut dépenser beaucoup d'énergie pour faire tourner l'induit, et où l'on ne recueille presque rien en courant utilisable, et même rien. L'expérience de Plücker réalise ce dernier effet.

Revenons au type Siemens.

De la formule (59) on tire

$$(d) \qquad I = \frac{2F}{2L\theta\cos\alpha(H+H_1)} = \frac{E}{R},$$

d'où

$$(e) \qquad E = \frac{2FR}{2L\theta\cos\alpha(H+H_1)}.$$

Il résulte de la formule (*d*) et de ce qui a été dit après la formule (59) que, si $2F$ représente l'effort moyen ou le couple moteur transmis par la machine à vapeur sur l'arbre de l'induit, I est indépendant de la résistance extérieure.

I sera donc constant, malgré les variations que pourra subir cette résistance extérieure, à la condition que le générateur de vapeur puisse en fournir suffisamment pour que l'effort moyen transmis reste constant. En réalité, $2F$ ne représente que les réactions utiles à la production du mouvement électrique, et qui prennent naissance dans le générateur électrique; mais le couple moteur et l'effort tangentiel sont proportionnels.

Le travail augmentera proportionnellement au nombre de tours par minute ou à la vitesse de rotation, puisque ce travail a pour expression $T = 2Fr\omega$.

Le courant ne restera pas tout à fait constant, parce que, à mesure que la vitesse augmente, les résistances passives croissent, et l'effort tangentiel utile transmis diminuera.

Cette formule (*d*) montre également que, si l'on suppose

que la machine motrice fonctionne avec introduction de vapeur, la valve ouverte complètement et sans régulateur, E variera proportionnellement à R, puisque dans ces conditions I doit rester sensiblement constant; comme, de plus, E ne dépend, toutes choses égales, que de la vitesse de rotation, E variera proportionnellement à cette vitesse de rotation.

On en conclut que les vitesses de rotation varieront proportionnellement à la résistance totale du circuit.

Si, au contraire, la machine à vapeur était munie d'un régulateur de vitesse, l'induit tournerait alors avec une vitesse constante; E serait lui-même constant.

D'après la formule (e), comme le dénominateur est constant, en supposant un champ magnétique indépendant, il faut que FR soit constant, c'est-à-dire que l'effort tangentiel varie en raison inverse de la résistance, et, comme $I = \frac{E}{R}$, I varie en raison inverse de cette même résistance totale.

Comme on suppose constant ω, on a encore

$$TR = F\,2r\omega R = \text{const.},$$

car FR est constant.

Le travail dépensé sera dans ce cas en raison inverse de la résistance, en supposant les champs magnétiques à saturation.

On voit donc que l'on peut à volonté obtenir I constant, suivant que la machine à vapeur motrice n'est pas munie de régulateur de vitesse, c'est-à-dire fonctionne à toute vapeur, ou bien E constant, si l'introduction de la vapeur dans le tiroir de la machine à vapeur est réglée par un régulateur, de manière à maintenir constant le nombre de coups de piston par minute.

Ces propositions ont une grande importance pour la distribution et le transport de l'énergie à distance; mais

il faut tenir compte des réserves faites après les formules (39) et (46 *bis*), au sujet de la constance de la force électromotrice et de l'intensité, c'est-à-dire que, à moins de supposer un champ magnétique invariable, le produit EI diminuera, quand R diminuera à vitesse constante de rotation, et cela d'autant plus que le champ inducteur sera plus faible.

Si T est l'énergie développée, on a

$$(60) \qquad T = F 2 r \omega,$$

ω étant la vitesse de rotation.

Nous aurions pu prendre ce point de départ pour trouver nos formules, car on aurait encore, d'après le principe de la conservation de l'énergie,

$$(61) \qquad T = EI = F 2 r \omega.$$

Si l'on remplace F par sa valeur tirée de (59), I disparaît et l'on retrouverait la formule (36)

$$E = 2 L \theta v \cos\alpha (H + H_1).$$

Comme nous le voyons, les deux méthodes nous eussent conduit aux mêmes résultats, en laissant toujours à $\cos\alpha$ sa signification $\Sigma \cos\alpha$.

Pour l'induction sans déplacement on pourrait également se servir de l'action d'un pôle sur un élément du courant.

Si l'on faisait équilibre avec un frein, sur chaque arbre, de deux bobines Siemens classiques en double T, ayant des noyaux en bois de diamètre très différents, mais ayant, dans le sens de l'axe de rotation, la même longueur de fil utile, la force tangentielle serait la même, à la condition que l'intensité du courant soit constante dans les deux cas et que l'intensité du champ magnétique traversé par les fils utiles soit la même.

Si nous prenons le rapport de ces efforts tangentiels,

pour les deux induits semblables dont nous avons parlé (53), on aura, d'après (59),

(62) $$\frac{F}{F'} = \frac{L}{L'}\,\frac{I}{I'} = M\,\frac{I}{I'}.$$

Or nous avons vu que, si l'on suppose les vitesses de rotation égales, $\frac{I}{I'} = M^3$; donc, dans ce cas, on aura

(63) $$\frac{F}{F'} = M^4,$$

si l'on suppose le circuit nul.

En tenant compte du circuit extérieur, la formule (56) donne

(64) $$\frac{F}{F'} = M^5\,\frac{l'+\lambda'}{l+\lambda}.$$

Le moment du couple de rotation ayant pour valeur $F\,2r$, le rapport des moments de rotation serait, en circuit nul,

(65) $$\frac{F\,2r}{F'\,2r'} = M^5 \quad \text{et} \quad M^6\,\frac{l'+\lambda'}{l+\lambda},$$

avec circuit extérieur.

On voit donc que le rapport des efforts tangentiels varie comme la quatrième puissance du rapport de similitude, et que celui des moments de rotation est égal à celui des énergies développées pour une même vitesse.

Si nous voulions développer la même énergie, il faudrait que les angles parcourus dans le même temps fussent proportionnels à l'inverse de la cinquième puissance de M.

Pour deux induits de même volume et de même forme, mais recouverts de fils de diamètres différents, et tournant avec la même vitesse, on aurait, pour le rapport des efforts tangentiels,

(66) $$\frac{F}{F'} = \frac{g'^2 I}{g^2 I'};$$

or $\frac{I}{I'} = \frac{l'+\lambda'}{l+\lambda}$, d'après la formule (12) généralisée; donc

$$(67) \qquad \frac{F}{F'} = \frac{g'^2(l'+\lambda')}{g^2(l+\lambda)}.$$

En circuit nul, c'est-à-dire si λ et λ' sont égaux à zéro,

$$(68) \qquad \frac{F}{F'} = 1, \quad \text{car} \quad \frac{l'}{l} = \frac{g^2}{g'^2};$$

or dans ce cas le rapport

$$(69) \qquad \frac{F}{F'} = \frac{Fv}{F'v} = \frac{T}{T'} = \frac{F\,2r}{F'\,2r},$$

c'est-à-dire que le rapport des efforts tangentiels et des moments de rotation est égal à celui des énergies développées par seconde, pour des induits de même volume et de même forme. Ce rapport sera d'autant plus près de l'unité que λ sera plus petit par rapport à l.

Si l'on veut connaître le rapport de l'effort tangentiel à l'énergie dépensée, lorsque les deux induits, de diamètres différents, mais semblables, tournent à la même vitesse, il faut diviser (64) par (57 *bis*).

On trouve

$$(70) \qquad \frac{\frac{2F}{EI}}{\frac{2F'}{E'I'}} = \frac{1}{M}.$$

C'est-à-dire qu'à vitesses égales le rapport des efforts aux énergies développées est égal au rapport inverse de similitude.

Ce résultat s'applique, que le circuit extérieur soit nul ou ne le soit pas.

En remarquant que $EI = F\,2r\omega$, on voit que le rapport de l'effort au travail développé ou au moment de rotation est inversement proportionnel à la vitesse linéaire, c'est-

à-dire au chemin parcouru par les fils dans l'unité de temps.

De ce qui précède, on peut conclure que les grosses machines sont plus puissantes par unité de poids; mais le principe de la conservation de l'énergie nous apprend que, avec un même travail absorbé par une machine grande ou petite, on ne peut retrouver dans le circuit sous forme d'énergie que celle qui lui est transmise.

Il y aura avantage à employer de grosses machines pour les transmissions de forces à distance, car alors on peut loger une grande quantité de fil dans l'induit, et obtenir avec une vitesse de rotation relativement modérée les hautes tensions nécessaires au transport de l'énergie.

Nous bornerons là, pour le moment, cet aperçu sur les machines fonctionnant seules. S'il y avait plusieurs machines conjuguées, les notions qui précèdent, combinées avec les lois de Kirchhoff, donneraient les valeurs des intensités et des forces électromotrices finales.

Lorient, 20 juillet 1882.



MÉMOIRE SUR LES TREMBLEMENTS DE TERRE DE L'ILE DE CHIO;

Par M. Jules HENRIET,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Ingénieur en chef du vilayet des îles de l'Archipel,
Membre de la Société de Géographie de Paris.

Les tremblements de terre qui ont bouleversé la plus grande partie de l'île de Chio, pendant l'année 1881, ont attiré l'attention à peu près générale du monde entier; mais il est à remarquer que les conséquences du malheur sont

plus effrayantes par le chiffre élevé des victimes que par la nature des perturbations causées par le phénomène. Les fonctions que nous remplissons depuis quelques années auprès du gouvernement ottoman nous ayant permis de recueillir un assez grand nombre d'observations sur les lieux mêmes de la catastrophe, et nous étant trouvé à Chio pendant les plus grandes secousses ressenties dans l'île, nous avons pu consigner quelques notes relatives aux tremblements de terre dans ces parages. Nous espérons que ces notes pourront peut-être offrir quelque intérêt pour les observations futures.

I. — Des tremblements de terre en Orient.

Depuis les temps les plus anciens, toutes les provinces qui forment aujourd'hui l'empire ottoman, ont été plus ou moins agitées par les tremblements de terre, aussi bien dans la péninsule des Balkans que dans la péninsule de l'Asie Mineure. En Orient, les mouvements du sol sont plus fréquents qu'on ne le suppose communément, mais la plupart du temps les secousses sont excessivement faibles et même, quand elles sont de nature à effrayer momentanément la population, les mouvements n'étant généralement répétés qu'à des intervalles très irréguliers de jours, de semaines ou de mois et même d'années, on ne pense pas à faire aucune observation suivie, parce qu'on ne sait quand le phénomène se reproduira de nouveau. La presse n'étant pas encore répandue dans les bourgs et villages de la Turquie, les populations se trouvent ainsi privées d'organes pour consigner les remarques multiples qu'on pourrait faire sur chacune des secousses incessantes qui se produisent dans un pays ou dans l'autre. Il n'est probablement pas de jour où l'on ne ressente quelque part un mouvement quelconque plus ou moins sensible. La tranquillité apparente du sol de l'empire ottoman n'est que relative;

si l'on pouvait se renseigner exactement sur toutes les secousses de chaque contrée, on serait étonné du nombre considérable de tremblements de terre qui se produisent en Orient.

Les tremblements de terre ne sont pas plus fréquents de nos jours qu'ils ne l'étaient autrefois. Les annales historiques de chaque ville contiennent toutes de longs récits de renversements d'édifices et d'écrasements d'habitants. Il n'est presque pas de siècle qui n'ait eu à enregistrer quelques grandes catastrophes causées par les mouvements brusques du sol; néanmoins il n'y a pas de traces sensibles en Orient, soit d'exhaussement, soit d'affaissement ou de déplacement de terrain, qui puissent jusqu'à ce jour faire supposer l'origine à peu près exacte des secousses.

L'Anatolie possède un grand nombre de volcans éteints, des traces d'énormes coulées de laves sont visibles en maints endroits; mais les pays situés aux environs des anciens cratères ne ressentent pas plus souvent les tremblements de terre que ceux qui en sont les plus éloignés. Dans les îles de l'Archipel, une grande partie des montagnes qui en constituent l'ossature est d'origine *ignée;* mais là les tremblements n'y sont pas plus fréquents pour cela, et il n'est pas rare de voir les mouvements du sol se produire dans les terrains de formation *stratifiée* ou *alluviale.*

Quoique l'île de Santorin, au sud de l'Archipel, s'élève continuellement au-dessus du niveau de la mer, il ne semble pas qu'il y ait aucune corrélation entre les mouvements de cette île et les secousses qui se ressentent de la Grèce à l'Arménie et de la Bulgarie à la Syrie. Le cratère éteint de Nysiros ne paraît pas non plus avoir aucune influence sur les tremblements des contrées circonvoisines.

L'île de Chio a été de tout temps assez troublée par l'ébranlement du sol. Il y a près de deux mille ans, elle fut déjà éprouvée par des secousses analogues à celles de l'année dernière, et la plupart des habitations furent renver-

sées. La ville de Chio était connue depuis la plus haute antiquité et l'on peut y signaler des milliers de secousses sans qu'on ait eu à constater ni affaissement, ni exhaussement quelconque. Cette observation est facile à contrôler par les emplacements actuels de la ville et du port, qui sont aujourd'hui absolument les mêmes qu'ils étaient du temps d'Homère.

Les tremblements de l'île de Chio n'ont donc rien d'extraordinaire, puisque l'île les a toujours ressentis, et de plus ce pays ne fait aucune exception aux autres contrées, puisque, dans tout l'empire ottoman, des secousses y sont en permanence, soit dans une province ou dans l'autre.

II. — Des observations sismologiques en général.

La commission sismologique suisse, qui étudie spécialement les tremblements de terre de l'Europe centrale, a établi quelques définitions sommaires destinées à fixer les termes généralement un peu vagues des expressions. Nous emploierons les mêmes définitions, qui tendent à devenir internationales. Afin de donner quelque clarté à nos observations, nous reproduisons les principales définitions.

Un *tremblement de terre,* ou simplement un *tremblement,* est l'ensemble des secousses pendant un temps limité et sur un espace déterminé. Le temps du tremblement est généralement d'un jour ou deux au plus ; si le phénomène continue, il y a *série.*

Une *secousse* est un ébranlement du sol causé par une impulsion spéciale. Il y a des secousses *principales* et des secousses *secondaires.* Dans une secousse, quand le mouvement de balancement prédomine, c'est une *oscillation ;* quand le mouvement de trépidation se fait plus spécialement sentir, c'est une *vibration ;* quand le mouvement est violent, sec, subit, la secousse est appelée *choc.*

L'*aire sismique* est la surface du pays où les secousses

sont ressenties. Le *centre sismique* est le point de départ de l'impulsion.

A ces définitions nous joignons une *échelle sismologique* dressée provisoirement par les sismologues suisses et italiens, en attendant qu'un classement des secousses puisse être fait plus rigoureusement.

Échelle sismologique.

1. *Secousse microsismométrique.* — Bruits souterrains.
2. *Secousse extrêmement faible.* — Simple indication par les instruments sismométriques.
3. *Secousse très faible.* — Mouvement appréciable seulement dans un état particulièrement favorable à l'observation.
4. *Secousse faible.* — Balancement des objets suspendus et réveil de l'homme endormi.
5. *Secousse moyenne.* — Déplacement d'objets mobiliers.
6. *Secousse forte.* — Renversement de meubles et lézardes aux constructions.
7. *Secousse assez forte.* — Dégradations sérieuses aux maisons et renversement de cheminées.
8. *Secousse très forte.* — Renversement des maisons mal bâties.
9. *Secousse extrêmement forte.* — Renversement des maisons solides.
10. *Secousse maximum.* — Bouleversement des couches géologiques.

En général, à Chio, on ne ressent que des tremblements composés d'un certain nombre de secousses *isolées;* mais, depuis le mois d'avril 1881, il y a lieu de considérer les mouvements comme *séries;* car, depuis cet époque, il n'y a que des interruptions momentanées relativement courtes. Les mouvements continuent encore à l'heure où nous écrivons ces lignes, et il y a plus d'un an que la ville de Chio est renversée.

En 1865, on avait déjà ressenti les angoisses d'une série assez longue. Les tremblements étaient relativement peu sensibles, mais des bruits intérieurs préoccupaient suffisamment la population pour qu'elle songeât à quitter ses habitations ordinaires. Elle vint demeurer sur les places publiques pendant quelques mois, installée dans des baraques provisoires.

L'aire sismique des tremblements n'a pas une forme circulaire géométrique autour du centre d'action. Pour les tremblements que nous avons observés dans l'Archipel, et pour ceux pour lesquels nous possédons des renseignements précis, l'aire sismique affecte une forme très allongée; le plus grand axe va toujours de l'est à l'ouest et le plus petit du nord au sud. Lors de la série des tremblements de l'île de Mételin, en 1867, l'île de Chio ressentait à peine les commotions, tandis que Smyrne et surtout Magnésie les éprouvaient d'une manière très sensible. Pendant la série des tremblements de Chio, en 1881, l'île de Mételin et l'île de Samos ne ressentaient presque rien des mouvements, tandis que toute la presqu'île de Clazomène et une grande partie du territoire au delà de Smyrne éprouvaient vivement les secousses signalées à Chio.

L'aire sismique des tremblements de Chio, pour l'année 1881, semble avoir pour centre un point situé dans la partie méridionale de l'îlot de Passepargos, au sud du canal qui sépare l'île de la terre ferme. Les limites de l'aire sismique sont : au nord, une ligne passant aux deux tiers de l'île de Chio, vers le port de Kolokythia et au-dessous des îles Spalmadores; à l'est, quelques kilomètres au delà de Smyrne; au sud, une ligne imaginaire passant dans la mer entre les îles de Samos et de Nicaria; à l'ouest, la limite se perd dans la mer à une distance indéterminée.

Les aires sismiques pour les tremblements des îles de l'Archipel affectent approximativement la forme des terres sous-marines. On se rendra compte de la forme

allongée de la surface du terrain qui ressent les secousses actuelles, si l'on considère que l'île de Chio n'est séparée de la terre ferme que par un canal de très peu de profondeur, tandis qu'à l'ouest la mer est excessivement profonde. Si les eaux de la Méditerranée baissaient de 500^m environ, l'île de Chio et toutes les Sporades seraient reliées à la terre ferme; mais une mer assez grande existerait encore entre l'Anatolie et la Grèce, ainsi qu'entre Chio et Samos; une vallée très encaissée séparerait Chio de Mételin.

III. — La catastrophe de Chio.

Les tremblements, soit de Chio, de Mételin, de Smyrne ou de Rhodes, quoique très fréquents, en général, ne préoccupent nullement les populations. Cependant, au mois de juillet 1880, plusieurs secousses à Smyrne furent assez violentes pour faire des dégâts relativement assez considérables. Ces secousses produisirent une vive impression dans la ville et les environs. Les tremblements n'ayant pas continué, après quelques mois, on n'y pensait plus guère, bien que quelques petites secousses se fissent sentir encore de temps à autre.

En 1879 et en 1880, il y eut de nombreuses trépidations à Chio, quelquefois jusqu'à dix dans la même journée; aucune n'était suffisamment forte pour éveiller des soupçons inquiétants. Les mêmes observations ont été faites à Mételin et à Smyrne.

Le dimanche, 3 avril 1881, vers 1^{h}40^m de l'après-midi, au milieu d'une des plus belles journées de printemps, une violente trépidation vint renverser la ville de Chio et trente à quarante bourgs et villages du sud de l'île. Le phénomène a été prompt, subit et inattendu; l'impression au premier moment fut plutôt de l'étonnement que de la frayeur; presque toutes les maisons étaient plus ou moins

ébranlées et lézardées, mais peu étaient tombées. Dans chaque lieu habité de l'île, personne n'entrevoyait la possibilité d'un désastre; les habitants qui étaient dans les maisons eurent presque tous le temps de sortir. A la première secousse quelques pans de mur seulement sont tombés. Individuellement chacun ne voyait que la destruction de sa propre maison, sans supposer que le mouvement venait de ruiner les constructions des trois quarts de l'île. Mais le grand malheur, et c'est ce qui rendit la catastrophe aussi cruellement épouvantable, une seconde secousse, aussi violente que la première, si ce n'est plus, vint remuer l'île de nouveau, à quelques minutes seulement d'intervalle, et renverser alors ce qui n'était que lézardé.

Au moment de la seconde secousse, presque toute la population de Chio et des villages était dans les rues, quittant les maisons plus ou moins vivement et cherchant à se rendre compte de ce qui venait de se passer. Cette seconde secousse ensevelit cinq mille personnes environ sous les décombres, et près de quatre mille victimes trouvèrent immédiatement la mort. A partir de ce moment, une véritable frayeur ou, pour mieux dire, une terreur profonde, s'empara de tous les habitants; bien peu eurent assez de sang-froid pour chercher à dégager les malheureux ensevelis, tous songèrent plutôt à fuir dans les directions les plus diverses, affolés par le désastre qui venait de les frapper si subitement.

Cette seconde secousse venait d'accroître le malheur dans une proportion effrayante : on entendit sortir des décombres, comme un déchirant cri de douleur, puis rien ne vint plus troubler le silence lugubre qui régna bientôt sur le malheureux pays. Un immense nuage de poussière s'éleva lentement au-dessus de chaque lieu habité; il indiquait toute l'étendue du désastre, en couvrant toute la surface de l'île comme d'un voile funèbre.

Les habitants qui avaient pu échapper à cet épouvan-

table effondrement se regardaient atterrés, se demandant s'ils étaient encore vivants. Ce ne fut plus alors qu'une course désordonnée au travers les jardins, dans les cimetières, sur les places publiques, sur les quais, partout enfin où une construction quelconque n'était plus là pour menacer les malheureux éperdus. A peine commençait-on à se reconnaître que d'autres secousses, toujours aussi violentes que les premières, venaient mettre le comble à la terreur qui s'était emparée immédiatement de toute la population. L'affolement augmentait à mesure que des blessés et des mourants parvenaient à se dégager des décombres accumulés partout. Il n'était pas de quart d'heure sans qu'une nouvelle trépidation du sol ne fît tomber quelque mur resté encore debout : un grand nombre de blessés qui avaient pu se dégager du milieu des débris qui les avaient surpris d'abord furent de nouveau ensevelis pour ne plus se relever. La mort semblait poursuivre ses victimes avec un épouvantable acharnement.

En moins d'une heure, la ruine de Chio était absolue. Malheureusement l'état moral de la population rendait l'organisation des secours extrêmement difficile. La terreur était si grande, qu'il ne fut pas possible de demander aux habitants le moindre sentiment énergique. Ce n'étaient partout que des cris de désespoir, de douleur et d'effroi. A chaque instant le sol manquait sous les pieds : on ne savait plus s'il fallait avancer ou reculer, rester debout ou se jeter à terre.

IV. — Les victimes et les ruines.

Le nombre des victimes des tremblements du 3 avril s'élève à un chiffre relativement très élevé. Si les secousses qui ont renversé Chio, au lieu de se produire dans le jour, se fussent présentées la nuit, il est à supposer que 90 pour

100 de la population eussent été enfouis sous les décombres. Les personnes qui habitaient l'île au moment de la catastrophe, et nous sommes de ce nombre, frémissent encore à l'idée que pareil malheur pouvait les surprendre la nuit. Quoique les tremblements de terre soient toujours à redouter partout, ils ne font cependant pas souvent un grand nombre de victimes, surtout en Europe, tandis qu'en Orient le malheur prend généralement les proportions d'une calamité. Cela ne tient uniquement qu'au genre de construction des maisons. En Europe, on bâtit solidement, tandis que dans le Levant on bâtit sans soin. Les secousses du 3 avril, quoique très fortes, n'étaient cependant pas de nature à renverser des maisons édifiées selon les coutumes européennes; la preuve en est, c'est que toutes les maisons solides de Chio ont parfaitement résisté aux mouvements du sol. A la première secousse, les maisons se sont lézardées et un certain nombre de pans de mur seulement sont tombés; toute la population a alors quitté les maisons, mais la secousse suivante, arrivant presque immédiatement, n'a plus fait qu'un vaste tombeau de Chio et de ses villages.

En Orient, on a la mauvaise habitude de faire des rues très étroites, ou mieux de ne faire que des ruelles, pour communiquer dans l'intérieur des villes. Les rues de la ville de Chio varient entre 2^m et 4^m au maximum; si elles eussent été larges de 10^m seulement, il n'y aurait pas eu $\frac{1}{10}$ de victimes, car les débris des maisons ne sont jamais projetés : la destruction se produit par affaissement. Dans les déblaiements, c'est presque toujours sur la voie publique que nous avons retrouvé les cadavres. Malgré la terrible leçon de l'année 1881, les habitants de Chio ne consentent pas à laisser élargir les rues. L'avarice et la cupidité des gens du pays sont telles, qu'ils préfèrent avoir la menace perpétuelle d'un nouveau malheur que de

perdre quelques mètres d'un terrain qui leur assurerait la sécurité.

On pourrait croire que, après l'effondrement subit des maisons de l'île de Chio, les habitants construiraient mieux leurs maisons dans l'avenir? Il n'en est rien. On bâtit aujourd'hui comme autrefois, avec un mortier composé d'une boue grossière, sans la moindre préoccupation des tremblements futurs.

Il y a des villages qui ont été très éprouvés; nous donnons ci-dessous une statistique de la population de l'île que nous avons dressée nous-mêmes en 1880, et rectifiée sur les tableaux du Comité international de secours. Tous les chiffres, aussi bien des morts que des vivants, ne sont qu'approximatifs; car, en Orient, l'exactitude en fait de statistique est absolument impossible.

CAZA DE CHIO.

STATISTIQUE DE LA POPULATION AU 1er JANVIER 1881.

Première circonscription : Chora (ville).

Désignation des lieux habités.				Population au 1er janv. 1881.	Tués par les trembl. de terre.
				hab.	hab.
1. Chio.	1° Chora (ville)	Grecs......		13000	681
		Catholiques.		500	10
	2° Kastro (forter.)	Mulsulmans.		1200	200
		Israélites...		300	30
2. Kariès..........................				600	36
3. Livadia....................			2000	2060	50
Lovokori (monast. des lépreux).			60		
4. Vrondhados..........................				4500	80
			Total.....	22 160	1087

Deuxième circonscription : Cambo-Chora (villages du Cambos).

Désignation des lieux habités.	Population au 1er janv 1881.	Tués par les trembl. de terre.
1. Talaros et villas du Cambos	4500	200
2. Daphnon	600	90
3. Ververatho	400	120
4. Kalkios	1100	21
5. Vassilioniko et Kokala	800	63
6. Ziphias	350	95
7. Vavili	600	97
8. Sklavia	120	6
9. Hagios-Giorgios	1700	34
10. Tholopotami	800	147
11. Neo-Chorion	1300	196
12. Thimiana (Chora)	2500	213
Hagios-Minas (monast. d'hommes)	40	5
13. Néa-Moni (monastère d'hommes)	130	6
Total	14940	1303

Troisième circonscription : Mastico-Chora (villages du Mastic).

1. Kalimatia (Chora)	2000	2110	424
Monastère d'hommes	10		
Monastère de femmes	100		
2. Mirmighi		400	50
3. Kataractis (Chora)	500	510	70
Rouniki (mon. d'hommes)	10		
4. Messa-Dydima (Chora de l'intérieur)	550	590	71
Kalamdra (mon. de femmes)	40		
5. Exo-Dydima (Chora de l'extérieur)		300	52
6. Païda		150	7
A reporter		4060	674

Désignation des lieux habités.		Population au 1er janv. 1881.	Tués par les trembl. de terre.
Report........		4060	674
7. Patrika......................		300	3
8. Flatzia......................		250	42
9. Kini (Chora)...........	500	510	143
Monastère de femmes....	10		
10. Vounon......................		450	40
11. Nénita (Chora).........	1300	1340	220
Monastère de femmes....	30		
Varkaria (Hameau)......	10		
12. Kalomati (Chora).......	1400	1410	60
Comi (Hameau)........	10		
13. Armolia......................		500	13
14. Pirghi (Chora)..........	1700	1720	1
Monastère de femmes....	20		
15. Olympos......................		700	»
16. Mesta......................		1100	2
17. Elata......................		700	»
18. Vesta......................		750	1
19. Lithy......................		700	21
20. Argonima......................		430	28
21. Anavatos......................		250	12
Total....		15 170	1260

Quatrième circonscription : villages du Nord.

1. Sidéronda......................		250	»
2. Volysso......................		2000	»
3. Katavassis......................		60	»
4. Di'phka (Chora)........	150	175	»
Monastère d'hommes.....	25		
5. Kipouriès et Phyta..............		300	»
6. Aphrodisis et Kambia...........		400	»
7. Pispilonda et Kalandra..........		240	»
8. Potamia......................		200	»
A reporter.....		3625	»

Désignation des lieux habités.		Population au 1er janv. 1881.	Tués par les trembl. de terre.
Report		3625	»
9. Pirama		250	»
10. Parparia		300	»
11. Tripès (Chora)	110	190	»
Mélonia (Hameau)	80		
12. Hagios-Galas		200	»
13. Nénitouria		120	»
14. Koronia		280	»
15. Kéramos (Chora)	200	240	»
Varvalos (Hameau)	40		
16. Spartonda		210	»
17. Viki		380	»
18. Agrélopos		150	»
19. Lephtopoda		75	»
20. Amadis		250	»
21. Kardamila (Chora)	4500	5550	»
Pervalaki (Annexe)	250		
Nérovlaka (Annexe)	400		
Marmaro (Port)	400		
22. Pithios		430	»
23. Delphinion et Langos		600	»
24. Langada (Kitianda)		500	»
25. Langada (Sikiada)		900	»
Total		14 250	»

RÉSUMÉ.

Circonscriptions.	Villes et villages.	Habitants.	Tués.
1re	4	22160	1087
2e	13	13940	1303
3e	21	15170	1260
4e	25	14250	»
Totaux ...	63	66520	3650

Par cette statistique on verra que les villages du nord n'ont perdu personne. Il faut joindre au chiffre des personnes tuées environ 1500 personnes grièvement blessées et autant de personnes plus ou moins blessées légèrement. C'est donc, en chiffre rond, un total de près de 7000 personnes touchées par la chute des maisons, en moins d'un quart d'heure, sur une population de 52 270 habitants.

Les dégâts matériels ne consistent qu'en constructions démolies et perte de travail industriel pendant près d'une année ; la culture n'a presque pas souffert. On peut évaluer à 70 *millions de francs* à peu près le montant des pertes matérielles, d'après les approximations suivantes :

1. Habitations..............	60000000fr
2. Murs de jardins...........	2000000
3. Mobilier.................	3000000
4. Animaux domestiques......	2000000
5. Perte de travail..........	2000000
6. Divers..................	1000000
Total.....	70000000

Nous pensons que l'île de Chio mettra au moins 25 à 30 ans pour faire disparaître les ruines du tremblement de terre de 1881. La révolution de 1821 avait causé infiniment moins de ruines, et les traces de l'insurrection étaient cependant encore visibles partout. Les anciennes maisons génoises étaient en général fort bien faites ; mais elles ont presque toutes été incendiées en 1821, il ne restait debout que quelques ruines. Ces ruines, aussi bien dans la ville que dans la plaine du Cambos, ont à peine subi les atteintes du tremblement de terre : elles sont restées debout après les secousses, telles qu'elles étaient auparavant.

Ces témoins confirment notre opinion, que les constructions solides, en pierre de taille, avec larges assises et

bons chaînages, ont relativement peu à craindre des mouvements du sol.

Les rapports officiels du Comité international contiennent un tableau statistique intéressant sur la population de la côte d'Anatolie, éprouvée par les tremblements du mois d'avril. Nous le reproduisons ci-dessous avec le nombre des tués :

CASA DE TCHESMÉ.

STATISTIQUE DE LA POPULATION AU 1er JANVIER 1881.

	Habitants.	Tués.
1. Tchesmé	17000	10
2. Alatchata	14000	22
3. Kato-Panhagia	6000	23
4. Réis-Déré	4000	»
5. Hagia-Paraskévi	3000	»
6. Ovadjik	2000	»
7. Erythrées	900	»
8. Tchesmé-Kéuï	100	»
Totaux	47 000	55

Le nombre des blessés du caza de Tchesmé s'élève à 150 environ.

Dans la ville de Chio, ce sont les populations musulmanes et israélites qui ont le plus souffert. Cela provient de ce qu'elles habitaient dans la citadelle et qu'elles avaient peu d'issues pour éviter le danger. C'est la population du quartier Franc qui a le moins souffert : la cause en est aux nombreux jardins qui sont autour des maisons; les habitants ont eu là de suite un espace assez vaste pour éviter la chute des constructions. La population grecque a été très éprouvée partout, aussi bien dans la ville que dans les villages.

V. — Des observations sismologiques particulières à l'île de Chio.

Malgré les soins que nous avons mis à observer les milliers de secousses qui se sont produites à Chio pendant une année, depuis le mois d'avril 1881, nous n'avons trouvé aucune coïncidence entre les secousses et l'état atmosphérique, qui puisse faire prévoir l'arrivée probable d'un mouvement quelconque.

En général, les tremblements arrivent par une mer très calme, brise légère du sud, temps lourd et prédisposition à se mettre à la pluie. Les huit dixièmes des secousses à Chio se sont produits dans cet état de l'atmosphère; cependant nous ne pensons pas pouvoir en rien conclure, puisque deux dixièmes des secousses se sont produits avec fort vent du nord, mer agitée, pluie et prédisposition du temps à se mettre au beau fixe.

Relativement aux heures, nous n'avons rien recueilli non plus. Les secousses peuvent arriver à toutes les heures du jour et de la nuit, aussi bien le matin que le soir. Les variations du baromètre ne nous ont rien indiqué, pas plus que celles du thermomètre. Les phases de la Lune n'ont aucune influence, et les jours de pluie ou de beau temps, de chaleur ou de froid, ne nous ont fourni aucune coïncidence. Nous en concluons que l'état atmosphérique n'a absolument aucune influence directe sur les tremblements de terre.

Nous avons aussi cherché si quelques cris d'animaux annonçaient les secousses, mais là encore nous n'avons rien trouvé. La seule remarque que nous puissions signaler, comme ayant quelque valeur, est la coïncidence des mouvements venant généralement par une mer calme et un vent léger du sud. Cette remarque avait déjà été faite à Smyrne au tremblement de 1880; nous la notons,

sans néanmoins y accorder une importance quelconque.

Voici maintenant nos observations personnelles relativement aux bruits et aux mouvements des secousses.

1. *Bruits.* — Très souvent on entend des bruits sourds, qui viennent de l'intérieur de la terre. Ces bruits sont assez analogues à ceux que produirait une grande cuve de bois ou un foudre, qu'on remuerait dans le lointain. Les bruits n'ont rien de périodique : on peut les entendre à toute heure, mais on les distingue mieux dans le silence de la nuit, ou dans un lieu écarté. Les bruits intérieurs dominent ceux de la mer, même par la tempête. Il est assez difficile de déterminer avec précision le point d'où partent les bruits; cependant, comme ils se répètent souvent à Chio, on peut y apporter une grande attention, et il nous a semblé qu'ils venaient toujours du sud de l'île. Chaque bruit est relativement court : la plus grande durée est de cinq à six secondes; ils peuvent se répéter quinze à vingt fois dans une heure, ils durent rarement plus d'une demi-journée, mais ils peuvent se reproduire plusieurs jours de suite, sans coïncidence d'heure.

2. *Secousses extrêmement faibles.* — Ces secousses sont de plusieurs natures. Quelques-unes se manifestent : 1° comme un *frissonnement* du sol analogue à un zéphir qui passerait à travers les feuilles des arbres; 2° comme un corps quelconque qui *tombe* d'une voûte dans un endroit caverneux, ou bien une masse qui *glisse,* ou bien encore une bulle qui *crève;* puis on perçoit le frissonnement. Ni dans un cas, ni dans l'autre, rien ne remue dans l'appartement, mais l'oreille et les pieds perçoivent très bien, surtout si l'on habite un rez-de-chaussée, d'abord un bruit quelconque indéfinissable, puis le frissonnement lui-même. Il est probable que le bruit et le frissonnement ont la même cause au centre sismique : il faut en conclure que le son va plus vite que l'ondulation presque insensible que l'on ressent.

3. *Secousses faibles.* — Ces secousses sont exactement de même nature que les précédentes, mais le frissonnement devient une ondulation réelle. Les secousses extrêmement faibles se manifestent sensiblement sur le vitrage des fenêtres, sur les armoires vitrées et dans les jointures des meubles en menuiserie grossière.

4. *Secousses faibles.* — A mesure que les secousses sont d'un ordre plus sensible, on peut en faire deux catégories bien distinctes : les *courtes* et les *longues*. Les secousses courtes viennent brusquement, sans bruit précurseur, l'ondulation passe sans que rien l'ait signalée auparavant. Dans les secousses longues, au contraire, on entend très distinctement le bruit de la *chute,* du *glissement* ou de l'*explosion,* puis l'ondulation se perçoit dans le lointain, se rapproche, passe sous les pieds, s'éloigne et se perd tout à fait.

5. *Secousses moyennes.* — Dans cette catégorie on distingue rigoureusement bien les secousses courtes et les secousses longues. Ces secousses paraissent très sensibles, quand on est au repos dans l'appartement ; mais il est absolument impossible de les ressentir étant en marche, ou debout et préoccupé d'une façon quelconque.

6. *Secousses fortes.* — A ce degré de secousses, celles qui sont courtes se ressentent généralement comme une explosion ; elles font une grande impression sur le système nerveux, surtout sur les personnes qui ont assisté au bouleversement du pays. Les secousses longues s'annoncent par l'explosion, la chute ou le glissement, sans mouvement ; il se passe alors quelques secondes, pendant lesquelles on entend les ondulations qui arrivent ; les maisons voisines remuent avant celle qui est occupée par l'observateur, puis la maison et les meubles entrent en mouvement, les autres maisons voisines remuent à leur tour et enfin le mouvement disparaît. Aux secousses fortes, les animaux expriment une grande inquiétude par des cris plaintifs, mais toujours

après le mouvement et jamais avant. Plus la secousse est forte, plus il y a d'intervalle entre le premier bruit et le passage de l'ondulation. Les secousses fortes laissent toujours des traces sensibles dans leur passage sur toutes les constructions.

7. *Secousses assez fortes.* — Comme toutes les précédentes, ces secousses sont courtes ou longues : les courtes ne sont ni plus ni moins dangereuses que les longues, mais elles influent moins sur le système nerveux. Pendant les quelques secondes de temps que met l'ondulation de la secousse longue à parvenir jusqu'à l'observateur, un sentiment bizarre d'immobilité s'empare de sa personne, tout en entendant le mouvement qui arrive. L'effet destructeur est assez analogue à une violente tempête qui renverserait les arbres et les cheminées ; le bruit intérieur commence à être assez fort sous les pieds pour imiter celui du tonnerre pendant l'orage. Les secousses de ce degré sont perçues dans n'importe quel état de mouvement, même en marchant.

8. *Secousses très fortes.* — Ce degré de secousses est déjà extrêmement dangereux et les observations sont d'autant plus difficiles à faire, tant au point de vue de la constatation des heures, du mouvement et de la durée, que l'instinct de la conservation s'empare presque immédiatement de l'observateur. Nous pensons que les secousses qui ont renversé Chio ne sont pas d'un degré supérieur aux très fortes. Une maison qui subit l'ébranlement de ce degré ne tombe pas si elle est bien construite, mais elle est généralement suffisamment disloquée pour être inhabitable. Toutes les secousses très fortes dont nous avons pu nous rendre compte étaient longues : on distinguait la marche du mouvement plusieurs secondes à l'avance. Nous avons pu observer tout particulièrement les secousses fortes et très fortes de la fin du mois d'août 1881 ; nous entendions distinctement le bruit produit par l'explosion, le glisse

ment ou la cause quelconque, puis l'ondulation du sol commençait. Le centre sismique des tremblements actuels de Chio étant vers le sud de l'île, nous entendions les murs tomber dans les villages éloignés, puis le mouvement destructeur se rapprocher en renversant les constructions de plus en plus voisines, ensuite les maisons qui nous entouraient entraient en vibration et un nuage de poussière nous envahissait aussitôt. Le reste de l'observation était toujours difficile à noter à cause des cris très naturels d'épouvante poussés par les habitants et l'inquiétude plaintive des animaux.

A la secousse très forte il peut se produire des crevasses dans le sol; l'écartement le plus grand que nous ayons constaté est de $0^m,50$ à $0^m,60$ au maximum, mais les sinuosités d'arrachement sont si considérables que la crevasse n'a généralement rien d'effrayant. Les mouvements du huitième degré peuvent produire aussi des chutes de rochers. Tous les rochers que nous avons vus renversés étaient déjà plus ou moins rongés par les eaux pluviales et n'étaient plus dans leurs conditions normales d'équilibre.

Nous ne pensons pas qu'à Chio on ait ressenti des secousses du neuvième degré, encore moins du dixième degré. Du reste, étant donnés les dangers considérables qu'on court déjà au huitième degré, nous ne croyons pas que beaucoup d'observateurs pensent, ou même puissent prendre des notes au neuvième degré et au dixième degré.

A Chio il n'y a eu aucun bouleversement géologique; on n'a constaté ni exhaussement, ni affaissement de terrain. Aucune source quelconque d'eau naturelle ou minérale n'est sortie du sol, aucune source ne s'est arrêtée, aucune chaleur anormale ne s'est ressentie. Les seules observations qu'on ait pu faire sont toutes de l'ordre *dynamique*. Les mouvements sont généralement rectilignes et excentriques; cependant, parfois, ils semblent circulaires; nous pensons que cela provient des réactions de couches géologiques

transversales plus ou moins compactes, qui, au bout de quelques secondes et à une certaine distance du centre sismique, modifient le mouvement originel. Dans toutes les séries que nous avons observées, c'est presque toujours la secousse la plus forte qui vient la première. Une secousse forte ou très forte est rarement unique, cependant cela arrive quelquefois. Une série dure un temps variable entre une heure et une suite considérable de jours; après la secousse principale, il y a encore un nombre infini de secousses de plus en plus faibles. Les bruits souterrains n'ont aucune corrélation avec les secousses, soit comme suivant, soit comme précédant un mouvement quelconque.

Toutes les secousses faibles ou fortes sont mieux perçues quand on est en mer que sur la terre ferme, même si la barque ou le bâtiment qui porte l'observateur est en mouvement, à la condition cependant que la mer soit relativement calme. Les secousses fortes et très fortes sont excessivement sensibles, même sur un cuirassé; la commotion ressentie dans l'intérieur du bâtiment est analogue à celle que produit l'explosion d'une torpille dans les environs. La sensibilité des secousses en mer provient de l'incompressibilité de l'eau; les ondulations, quoique insensibles à l'œil, sont transmises bien plus loin par la mer que par la terre ferme.

Les arrachements de toutes les maisons de Chio sont tous dans un sens uniforme : il en est de même des lézardes des panneaux de mur. Les lignes de rupture commencent toujours au pied des maisons vers les angles, pour remonter en diagonale du sud au nord, ou de l'est à l'ouest, par les linteaux des portes et des fenêtres, et finir à l'entablement, à la partie diamétralement opposée à l'origine de l'arrachement. Cette observation est constante : absolument aucune lézarde n'est en sens contraire. Quand une construction est ainsi coupée en deux diagonalement, elle s'affaisse sur elle-même, si les chaînages et harpons ne la

maintiennent pas. Le plus grand danger que l'on coure dans une maison ainsi disloquée est le désenchevêtrement des solives. Si le solivage quitte le mur, tous les plafonds tombent immédiatement au rez-de-chaussée. Les maisons construites en bois ou les maisons en maçonnerie avec carcasse intérieure en bois résistent bien aux secousses et offrent des garanties suffisantes de sécurité ; mais le bois pourrit vite, et les joints peuvent tous se rompre aux secousses du huitième degré. A Chio il n'y a eu aucune construction en pierre de taille renversée, aucun chaînage en fer rompu, ni même tordu, quand il était posé dans les conditions normales.

Les secousses des tremblements de terre n'ont aucune action sur les murs des caves et des puits ; l'effet destructeur s'arrête généralement à $0^m,50$ à $0^m,60$ au-dessus du niveau du sol.

Le service des ponts et chaussées du vilayet des Iles a fait construire à Chio, en 1879, un pont biais en pierres de taille, de trois arches à cintre surbaissé : aucune lézarde ne s'est manifestée, ni aux voûtes, ni aux piles. Cependant à cet endroit le mouvement a été assez violent, car à quelques pas nous avons observé une douzaine de crevasses dans le sol, dont la plus grande avait près de 70^m de longueur, $0^m,30$ de largeur moyenne et 15^m à 20^m de profondeur.

VI. — Résumé.

Les tremblements de terre de Chio n'ont rien d'anormal : ils sont constants dans cette île, dans l'Archipel, en Anatolie et dans tout l'Orient. Les habitants subissent les conséquences des catastrophes dans une proportion effrayante, à cause de leur inconséquence et de leur imprévoyance. Les secours ont été aussi prompts qu'énergiques, grâce aux communications télégraphiques et aux moyens de transport dont dispose la navigation à vapeur. La soli-

darité des nations s'est manifestée d'une façon touchante par le chiffre élevé des souscriptions de tous les pays. Si les habitants de l'île de Chio regrettent amèrement l'incapacité notoire de l'ancien gouverneur général Sadiq-Pacha, elles ont eu au moins la consolation de trouver dans son successeur, Saïd-Pacha, actuellement Ministre des Affaires étrangères de l'Empire ottoman, un administrateur aussi généreux que dévoué, qui fait oublier, par l'élévation de ses sentiments, la douleur des jours néfastes qui ont suivi le bouleversement de l'île. Dès le premier instant de la catastrophe, la part de la France dans l'œuvre de dévouement a été considérable à tous les points de vue, soit par l'initiative de son consul général à Smyrne et de tous ses agents sans exception; soit par le courage des officiers et marins des bâtiments de guerre *le Bouvet* et *le Voltigeur*; soit par la charité sublime des sœurs de Saint-Vincent de Paul, organisant les secours aux blessés; soit enfin par l'activité des sœurs de Saint-Joseph, recueillant les enfants abandonnés, dans les asiles qu'elles ont ouverts au milieu même des décombres.

NOTE SUR LE SPECTRE PHOTOGRAPHIQUE DE LA GRANDE NÉBULEUSE D'ORION (1);

Par M. William HUGGINS.

Le 7 mars, je suis parvenu à obtenir une photographie du spectre de la grande nébuleuse d'Orion; cette photographie s'étendait d'un peu au-dessous de F jusqu'au delà de M dans l'ultra-violet.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, nº 219; 1881.

J'ai déjà décrit, dans mon Mémoire sur les spectres photographiques des étoiles ([1]), le spectroscope dont je me suis servi et ses dispositions spéciales; il était attaché au télescope de 18 pouces, de Cassegrain, appartenant à la *Royal Society*.

Des nuages étant survenus, l'exposition fut bornée à quarante-cinq minutes. Je donnai à la fente une plus grande ouverture que pendant mon travail sur les étoiles.

La plaque photographique présente un spectre de raies claires, et aussi un spectre continu qui est dû, je pense, à la lumière solaire. Les étoiles brillantes formant le trapèze dans la « bouche du Poisson » (*Fish mouth*) de la nébuleuse étaient maintenues tout près et à côté de la fente, de sorte que la lumière de la partie adjacente la plus brillante de la nébuleuse pouvait entrer dans cette fente.

En dehors de ce spectre continu et fort, je soupçonne une trace d'un spectre continu. Dans le dessin qui accompagne ce Mémoire, on ne voit que le spectre de raies claires qui est dû certainement à la lumière de la nébuleuse.

Dans mes Mémoires sur le spectre visible de la nébuleuse d'Orion et d'autres nébuleuses ([2]), j'ai trouvé quatre raies brillantes. La raie la plus brillante, longueur d'onde 5005, coïncide avec la partie la moins réfrangible de la raie double qui est la plus forte du spectre de l'azote. La seconde raie a une longueur d'onde de 4957 sur l'échelle d'Angström. Les deux autres raies coïncident avec deux raies de l'hydrogène, $H\beta$ ou F, et $H\gamma$ près de G.

Ces raies, qui ont été observées dans le spectre visible, sont faibles sur la photographie, mais on peut les recon-

---

([1]) *The photographic spectra of stars* (*Philosophical Transactions*, 1880, p. 672).

([2]) *Philosophical Transactions*, 1864, p. 437, et 1868, p. 540; aussi *Proceedings of the Royal Society*, t. XIV, p. 39, et t. XX, p. 380.

naître et les mesurer d'une manière satisfaisante. Indépendamment de ces raies connues, la photographie pré-

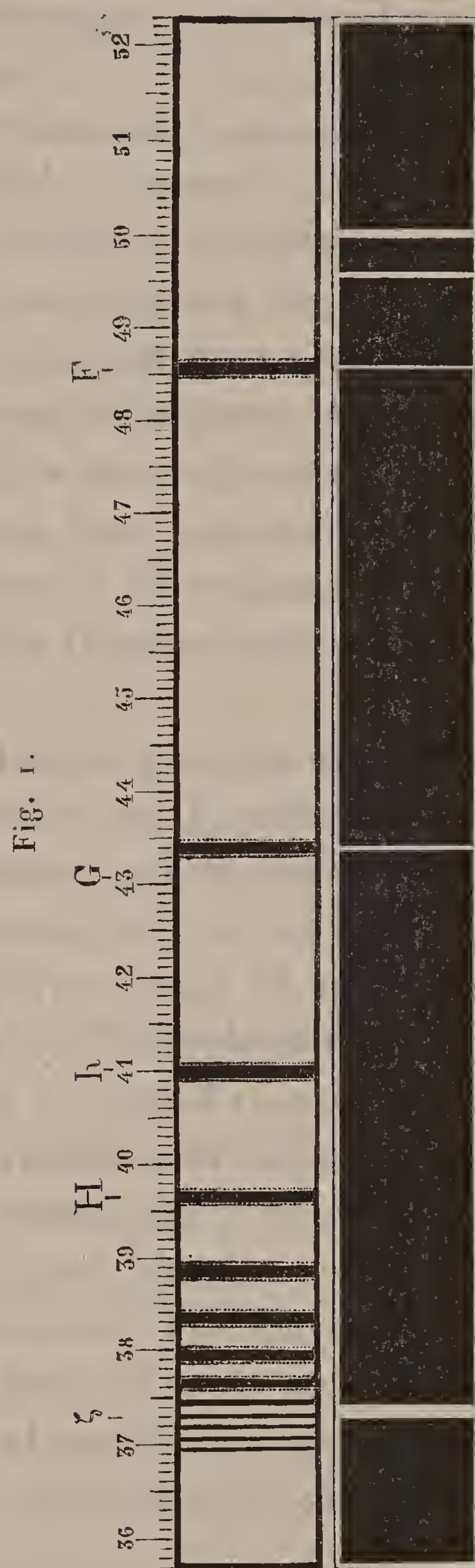


Fig. 1.

sente, dans l'ultra-violet, une raie relativement forte, qui a une longueur d'onde de 3730 ou à peu près. La fente large ne permet pas de déterminer la position d'une

manière aussi sûre que cela était possible quand il s'agissait du spectre des étoiles. Pour la même raison, je ne suis pas certain que cette nouvelle ligne soit réellement simple, ou qu'elle soit double ou multiple. Dans le dessin, cette raie a été représentée large, pour indiquer sa grande intensité relative.

Cette raie paraît correspondre à ζ du spectre typique des étoiles blanches ([1]). Dans ces étoiles cette raie est moins forte que la raie de l'hydrogène près de G; mais, dans la nébuleuse, elle est beaucoup plus intense que $H\gamma$. Dans la nébuleuse, les raies de l'hydrogène F et $H\gamma$ sont minces et nettes, tandis que dans les étoiles blanches elles sont larges et barbelées sur les bords. Le spectre typique a été ajouté au dessin, pour permettre la comparaison.

Je ne puis dire positivement que les raies de l'hydrogène entre $H\gamma$ et la raie 3730 soient absentes. Si elles existent dans le spectre de la nébuleuse, elle doivent être relativement très faibles. Je soupçonne à la vérité quelques raies très faibles dans cette partie du spectre et peut-être au delà de λ 3730, mais je ne suis pas certain de leur présence. J'espère élucider ce point et d'autres sujets en me servant de plaques plus sensibles et en faisant durer l'exposition plus longtemps. Peut-être n'y a-t-il pas présomption à espérer qu'une connaissance, plus complète qu'aujourd'hui, du spectre des nébuleuses nous permettra d'obtenir, au moyen d'expériences terrestres, des renseignements plus précis sur la nature de ces corps.

([1]) *Philosophical Transactions*, 1880, p. 677.

COMPOSITION CHIMIQUE DE LA BANANE A DIFFÉRENTS DEGRÉS DE MATURATION;

Par M. L. RICCIARDI.

Quoique le fruit du bananier (*Musa sapientum*, Lin.) ait été déjà étudié par un grand nombre de savants, entre autres par MM. Boussingault, de Humboldt, Buignet, Goudot, Trécul et Corenwinder, les analyses qu'on en a faites ont donné des résultats fort différents, et l'on n'est pas d'accord sur la transformation des substances qui le composent aux diverses périodes de sa maturation. C'est pourquoi j'ai voulu faire de nouvelles recherches et arriver à la détermination du sucre, dans les fruits mûris sur la plante même et dans ceux qui n'arrivent à une complète maturation qu'après avoir été cueillis.

Mes observations concordent parfaitement avec celles de Buignet; car, dans les premiers, le sucre existe presque en totalité à l'état de sucre de canne, tandis que les seconds ne renferment guère que du sucre interverti.

Voici les résultats de mes analyses :

Poids d'un fruit.

	Verts.	Mûrs.
Écorce	10,25	5,75
Pulpe	13,12	15,06
	23,37	20,81

Composition de l'écorce des fruits.

	Verts.	Mûrs.
Eau	14,83	69,10
Substances organiques	14,25	29,23
Cendres	1,92	1,67
	100,00	100,00

Composition chimique de la pulpe des fruits.

	Verts.	Mûrs.
Eau	70,92	66,78
Cellulose	0,36	0,17
Amidon	12,06	traces
Substances tanniques	6,53	0,34
» grasses	0,21	0,58
Sucre interverti	0,08	20,07
Sucre de canne	1,34	4,50
Substances protéiques	3,04	4,92
Cendres	1,04	0,95
Autres substances par différence	4,42	1,69
	100,00	100,00

Composition des cendres du fruit privées de carbone et d'anhydride carbonique.

Silice	5,77
Acide sulfurique	3,06
Acide phosphorique	23,18
Chlore	traces
Oxyde de fer	traces
Chaux	6,13
Magnésie	9,79
Soude	6,79
Potasse	45,23
	99,95

Il en résulte : 1° que la banane verte contient une quantité notable d'amidon, environ $\frac{1}{8}$ de son poids; 2° que cette substance disparaît dans le fruit mûr; 3° que le sucre formé dans les fruits mûris sur la plante est presque en totalité du sucre de canne; 4° que celui des fruits cueillis et mûris à l'air est, pour les $\frac{4}{5}$, du sucre interverti, et pour l'autre cinquième du sucre de canne; 5° enfin que les

substances tanniques et les acides organiques des fruits verts disparaissent dans les fruits mûrs.

En continuant mes recherches, je laissai deux fruits sur la grappe jusqu'à ce que l'écorce fût devenue presque noire, puis j'en enlevai la pulpe, et, après l'avoir écrasée dans l'eau, je la mis dans l'appareil de Salleron qui sert ordinairement à la détermination de l'alcool des vins. Je distillai environ les $\frac{3}{2}$ du liquide (60^{cc}), que je traitai de diverses manières, sans oublier la réaction de Lieben, mais je ne pus constater la présence de l'alcool éthylique.

J'en conclus que l'acide carbonique produit par la banane, dans la troisième période de sa maturation, ne provient pas d'une fermentation alcoolique; mais, contrairement à l'assertion de M. Chatin, je crois, avec M. Cahours, qu'on ne peut non plus l'attribuer à la destruction des matières tanniques, puisque ces substances ont presque entièrement disparu dans les fruits mûrs.

Les phénomènes qui se produisent, dans le passage du fruit vert à la maturation, sont donc très complexes; il serait nécessaire de faire des études histologiques sur les divers états du fruit, pour savoir si le développement d'acide carbonique est dû à des altérations qui se produisent dans les tissus à leur troisième période.



L'ONDE EXPLOSIVE;

Par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

§ 1. — *Caractères généraux de l'onde explosive* (¹).

1. La suite des expériences que j'ai entreprises, avec la collaboration de M. Vieille, sur les matières explosives, nous a conduits à examiner la vitesse de propagation de l'explosion dans les gaz, substances dont la constitution physique donne à ces recherches une portée théorique et un intérêt tout particuliers. Nous avons entrepris cette étude, en variant les conditions du phénomène, la pression des gez, leur nature et leur proportion relative, la forme, les dimensions et la matière des vases qui les renferment.

Nos recherches révèlent l'existence d'un nouveau genre de mouvement ondulatoire, d'ordre mixte, c'est-à-dire produit en vertu d'une certaine concordance des impulsions physiques et des impulsions chimiques, au sein d'une matière qui se transforme. Ce qui caractérise cet ordre de phénomènes, c'est donc la production d'une onde explosive; c'est-à-dire d'nne certaine surface régulière, où se développe la transformation, et qui réalise un même état de combinaison, de température, de pression, etc. Cette surface, une fois produite, se propage ensuite de couche en couche, dans la masse tout entière, par suite de la transmission des chocs successifs des molécules gazeuses, amenées à un état vibratoire plus intense en raison de la chaleur dégagée dans leur combinaison, et transformées sur place, ou, plus exactement, avec un faible déplacement

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 21; t. XCIV, p. 101, 149, 822; t. XCV, p. 151 et 199.

relatif. Des phénomènes analogues peuvent se développer dans les solides et dans les liquides explosifs. Ils confirment et précisent la théorie que j'avais donnée en 1870 des effets du choc sur la nitroglycérine et sur la poudre-coton [1].

De tels effets sont comparables à ceux d'une onde sonore, mais avec cette différence capitale que l'onde sonore est transmise de proche en proche, avec une force vive peu considérable, un excès de pression très petit et une vitesse déterminée par la seule constitution physique du milieu vibrant, vitesse qui est la même pour toute espèce de vibrations. Au contraire, c'est le changement de constitution chimique qui se propage dans l'onde explosive et qui communique au système en mouvement une force vive énorme et un excès de pression considérable. Aussi la vitesse de l'onde explosive est-elle tout à fait différente de celle des ondes sonores transmises dans le même milieu. Nous avons observé, par exemple, avec le mélange oxyhydrique une vitesse de 2841^m; tandis que celle de l'onde sonore est seulement de 514^m (à 0°). Avec le mélange oxycarbonique, la vitesse de l'onde explosive s'élève à 1089^m; au lieu de 328^m, vitesse de l'onde sonore dans ce mélange même; ou bien encore 264^m, vitesse de l'onde explosive dans l'acide carbonique résultant de la transformation du système.

Observons d'ailleurs que le phénomène explosif ne se reproduit pas périodiquement : il donne lieu à une onde unique et caractéristique; tandis que le phénomène sonore est engendré par une succession périodique d'ondes, pareilles les unes aux autres.

2. Exposons les caractères précis qui définissent cette onde nouvelle :

---

[1] *Sur la force de la poudre et des matières explosives*; 2e édition, 1872, p. 165 et 169.

1° Son premier caractère, c'est de se propager uniformément : ce que montrent les expériences faites avec les mélanges oxyhydriques, les mélanges oxycarboniques et les mélanges oxycyaniques; expériences exécutées dans des tubes de plomb, de caoutchouc et de verre, sous des longueurs qui ont varié de 40^m à 30^m et à 20^m.

Il est probable qu'au voisinage des extrémités des tubes il se produit des perturbations. Cependant les expériences faites avec les tubes soit fermés, soit ouverts d'un seul côté, soit ouverts aux deux bouts, ont donné la même vitesse; celle-ci est demeurée encore la même pour une longueur donnée, l'interrupteur étant placé tantôt dans la région centrale, tantôt à l'une des extrémités.

2° La vitesse de l'onde explosive dépend essentiellement de la nature du mélange explosif, et non de la matière du tube qui le contient (plomb, caoutchouc).

3° L'influence du diamètre du tube sur la vitesse de l'onde n'est pas sensible, lorsqu'on passe d'un diamètre de 5^{mm} à un diamètre triple, soit 15^{mm}. Cependant elle est manifeste dans un tube capillaire; mais la diminution, même dans ce cas extrême (2390^m au lieu de 2840^m), n'est pas excessive. En un mot, la vitesse devient de moins en moins dépendante du diamètre, à mesure que l'accroissement de celui-ci laisse plus de liberté aux mouvements propres des particules gazeuses et diminue le frottement contre les parois.

Ces conclusions sont conformes à celles de M. Regnault sur la vitesse de l'onde sonore dans les tubes (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 456).

4° La vitesse de l'onde explosive est indépendante de la pression : celle-ci ayant varié, dans nos expériences, entre des limites comprises entre 1 et 3; toujours au voisinage de la pression atmosphérique.

C'est là une propriété fondamentale; car elle établit que la vitesse de propagation de l'onde explosive est

régie par les mêmes lois générales que la vitesse du son.

5° La relation théorique qui existe entre la vitesse de l'onde explosive et la nature chimique du gaz qui la transmet est plus difficile à établir; cette vitesse dépendant des températures, et plus généralement des forces vives des molécules gazeuses, et celles-ci n'étant pas les mêmes dans la combustion de deux systèmes différents.

En effet, l'inégalité des températures résulte de la grandeur inégale des quantités de chaleur, par exemple $68\,200^{cal}$ pour $C^2O^2 + O^2$; $59\,000^{cal}$ pour $H^2 + O^2$, en supposant l'eau gazeuse; elle résulte aussi, pour une même quantité de chaleur, de l'inégalité des chaleurs spécifiques. Le calcul de ces températures demeure douteux, à cause de la dissociation et des incertitudes qui règnent sur la valeur des chaleurs spécifiques aux hautes températures.

Cependant on peut concevoir la relation théorique qui règle la vitesse de l'onde explosive, si l'on remarque que l'énergie totale du gaz, au moment de l'explosion, dépend de sa température initiale et de la chaleur dégagée pendant la combinaison même : ces deux données déterminent la force vive et par suite la température absolue du système, laquelle est proportionnelle à la force vive $(\frac{1}{2}m\theta^2)$ de translation des molécules gazeuses.

En d'autres termes, l'excès de force vive communiquée aux molécules par l'acte de la combinaison chimique n'est autre chose que la chaleur même dégagée dans la réaction; la pression exercée par les molécules sur les parois des vases en est la traduction immédiate, d'après les théories présentes.

Nous arrivons donc à un point où ces deux ordres de notions, notions mécaniques et notions thermiques, tendent à se confondre.

Précisons cette traduction : la vitesse de translation θ des molécules à une température quelconque est proportionnelle, d'après la relation des forces vives, à la racine

carrée du rapport entre la température absolue, T, et la densité ρ du gaz rapportée à l'air ; soit, d'après M. Clausius :

$$\theta = 29^{m},354\sqrt{\frac{T}{\rho}}.$$

En réalité, la notion physique de la température T, développée au moment de la combinaison, n'entre pas dans cette évaluation de la vitesse, et le calcul exprime uniquement ceci : que la force vive de translation des molécules du système gazeux, produit par la réaction et renfermant toute la chaleur développée par celle-ci, est proportionnelle à la force vive de translation du même système gazeux, contenant seulement la chaleur qu'il retient à zéro.

Bornons-nous à traduire cette relation. A 0°, le gaz produit par la réaction renferme une quantité de chaleur q, égale à $273\,c$ (c étant la chaleur spécifique) ; au moment de la combinaison, il contient en outre la chaleur Q, dégagée par cette combinaison : soit en tout $Q + q$. Les forces vives de translation, $\frac{1}{2}m\theta^2$, dans ces deux états, sont donc entre elles dans le rapport $\frac{Q+q}{q}$. Par suite, $\theta_1 = \theta_0\sqrt{\frac{Q+q}{q}}$, expression dans laquelle la température absolue n'entre pas. Sa valeur numérique est d'ailleurs identique à celle de la précédente.

Cette formule a été vérifiée par nous, au moins d'une manière approchée, pour une vingtaine de mélanges gazeux, de compositions fort diverses (*voir* plus loin).

3. Ainsi, il semble que dans l'acte de l'explosion un certain nombre de molécules gazeuses, parmi celles qui forment la tranche enflammée tout d'abord, soient lancées en avant avec toute la vitesse correspondant à la température maximum développée par la combinaison chimique : leur choc détermine la propagation de celle-ci dans la tranche voisine, et le mouvement se reproduit de tranche

en tranche, avec une vitesse, sinon identique, du moins comparable à celle des molécules elles-mêmes.

La transmission de la force vive, dans ces conditions d'action extrêmement rapide, s'opère peut-être plus aisément entre molécules gazeuses de même nature, en vertu d'une sorte d'unisson, qui coordonne des mouvements similaires, qu'entre les molécules du gaz et la paroi environnante.

Les choses se passent autrement, comme nous le dirons, dans les cas où le système en ignition a le temps de perdre une partie de sa chaleur, communiquée à des gaz étrangers ou à des corps voisins, non susceptibles d'éprouver la même transformation chimique.

§ 2. — *Dispositions expérimentales.*

1. Le procédé expérimental que nous avons suivi dans cette étude est très simple. Il consiste :

1° A remplir avec un mélange tonnant, sous une pression donnée, un tube d'une grande longueur (soit 40^m environ, *fig.* 1 et *fig.* 2);

2° A déterminer l'inflammation à l'une des extrémités, à l'aide d'une étincelle électrique (*fig.* 3);

3° A faire interrompre, au moyen de la flamme même, deux courants électriques, placés en des points du trajet dont l'intervalle est exactement défini par celui de deux colliers à gorge, qui assemblent les portions consécutives du tube (*fig.* 5 et 6).

Les courants sont transmis par des bandes d'étain très étroites (*fig.* 4) collées sur papier et serrées par les colliers à gorge entre deux rondelles de cuir isolantes, percées elles-mêmes dans leur portion centrale, de façon à établir la pleine continuité du canal. Les bandes sont disposées normalement à la direction de la flamme.

Un grain ($0^{gr},010$ environ) de fulminate de mercure,

qui détone au contact de la flamme, détruit la bande et interrompt le courant.

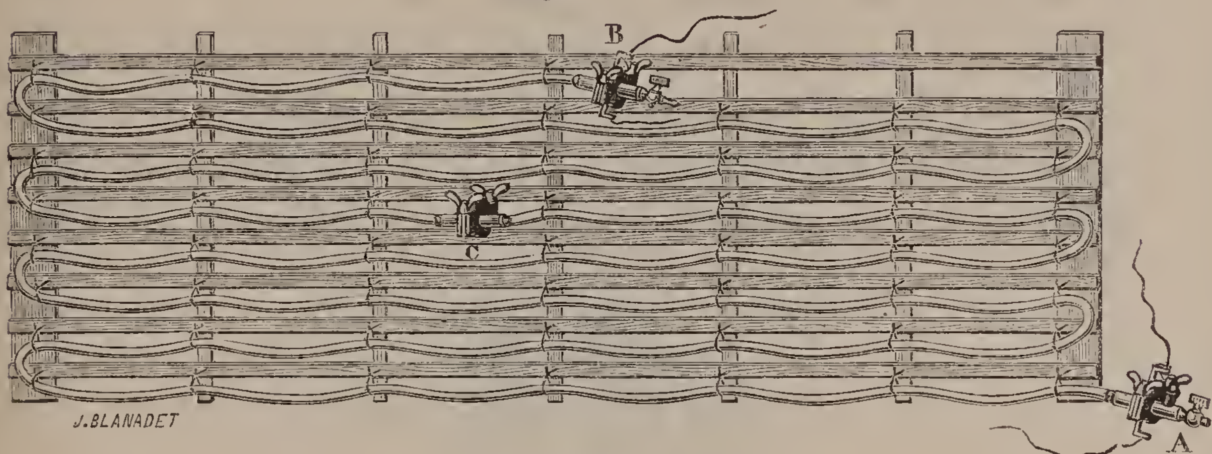
Le picrate de potasse a été aussi employé pour produire le même effet.

On enflamme le mélange à l'aide d'une étincelle électrique, soit à l'origine, soit en un point déterminé du tube.

2. Donnons le détail de ces dispositions.

Le tube a été disposé tantôt sur une seule ligne droite, horizontalement, tantôt sur une suite d'alignements parallèles, conformément à la *fig.* 1.

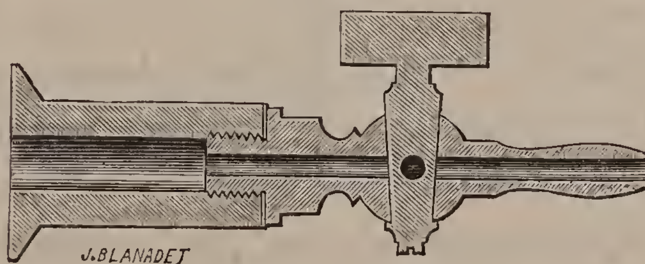
Fig. 1.



Tube avec ses interrupteurs.

Le tube est représenté fixé sur un cadre de bois vertical. Il est pourvu de deux robinets terminaux A et B, et d'un interrupteur intermédiaire C.

Fig. 2.



Robinet terminal.

La *fig.* 2 représente l'un des robinets terminaux, sans autre disposition.

La *fig*. 3 représente un robinet, avec une pièce latérale renfermant un fil métallique isolé. On fait jaillir l'étincelle entre le fil et la paroi métallique de l'ajutage.

La *fig*. 4 représente la disposition de l'une des bandes destinées à être rompues par l'explosion :

ss est la bande d'étain ;

pp la bande de papier sur laquelle l'étain est collé.

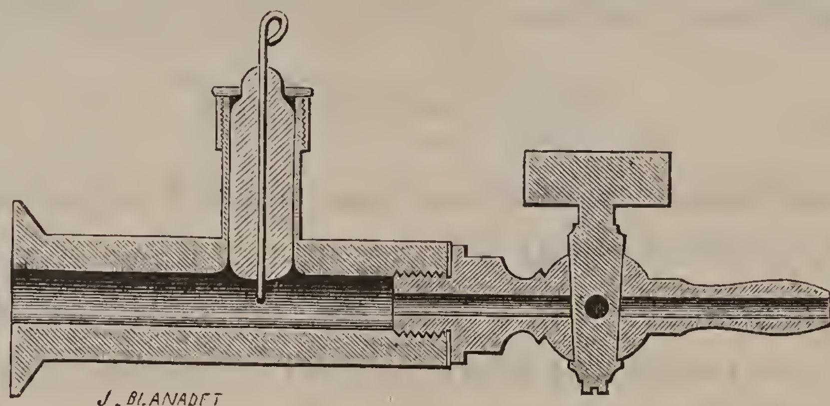
L'étain est à nu dans le canal V du tube T, dont on a représenté ici la section.

Le grain de fulminate est placé en *i*.

La *fig*. 5 représente la section du collier à gorge, suivant une direction normale à l'axe du tube.

Le collier est figuré en CCCC. Il est formé de quatre pièces demi-circulaires, opposées deux à deux et dont deux

Fig. 3.



Robinet et appareil d'inflammation électrique.

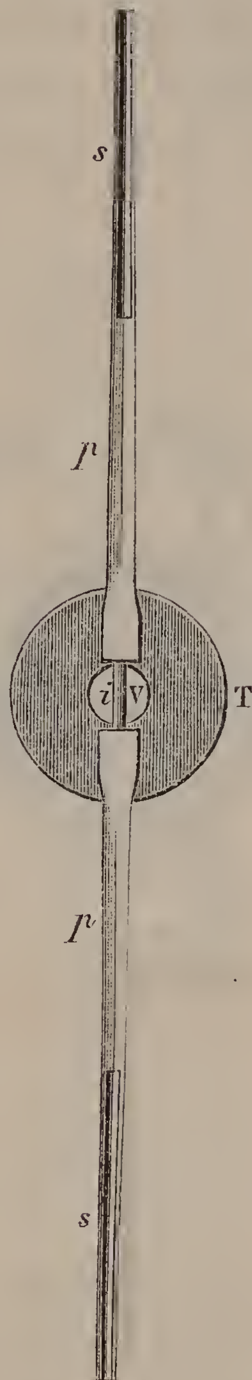
seulement sont figurées ici ; on les serre l'une contre l'autre et autour du tube T, à l'aide des écrous E, E.

La *fig*. 6 représente une section suivant l'axe du tube.

Le tube TTTT figuré ici n'est pas le tube de caoutchouc lui-même; mais un tube de laiton de même section, sur lequel on ajuste le tube de caoutchouc, soit d'un seul côté, soit des deux côtés à la fois, conformément à la *fig*. 1.

Cette disposition est nécessaire pour permettre de serrer le collier à gorge et de fixer les interrupteurs.

Fig. 4.



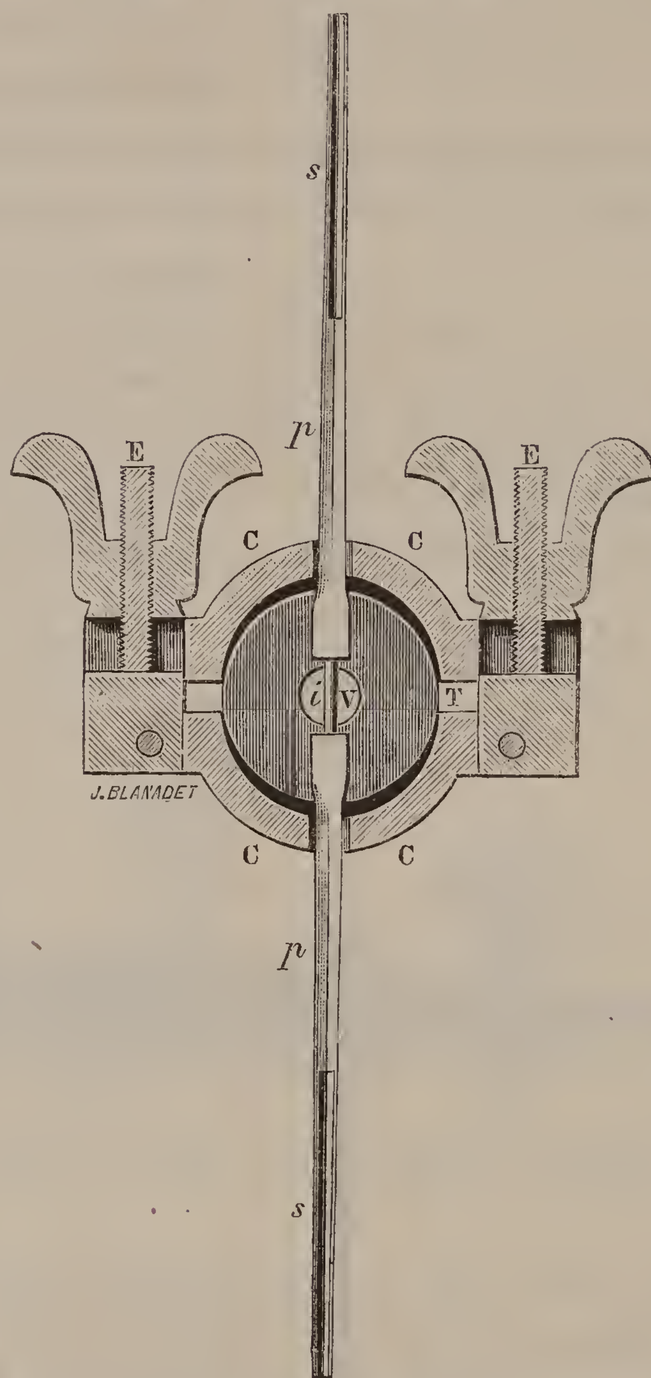
Bande d'étain.

On aperçoit en CCCC les quatre parties du collier à gorge, dont les écrous ont été supprimés pour ne pas compliquer la figure.

Le canal VV sert à la circulation du gaz.

La bande d'étain *ss* est soutenue à l'aide de petits sup-

Fig. 5.



Collier à gorge : section normale à l'axe du tube.

ports métalliques *r*, *r* sur lesquels on fixe les fils qui amènent le courant électrique.

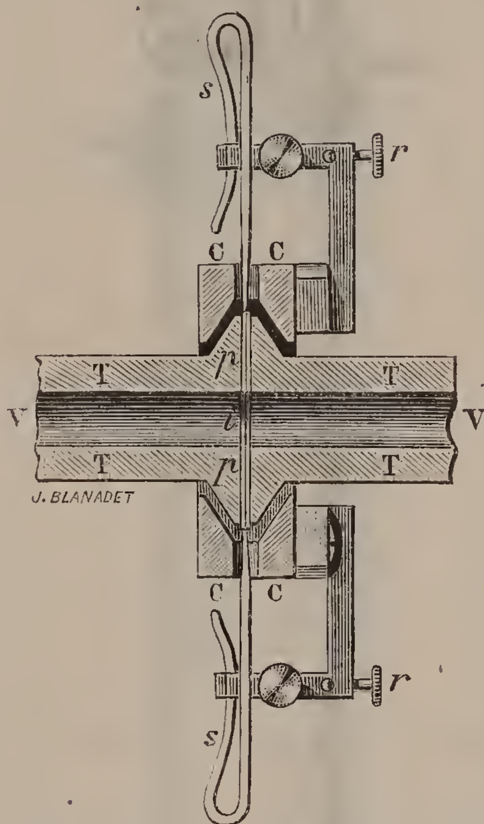
Entre les pièces du collier CC, se trouvent les deux rondelles de cuir isolant, figurées seulement par leur sec-

tion, mais dont la *fig.* 4 donne la projection (sous la lettre T).

Le grain de fulminate est toujours en *i*.

2. La durée écoulée entre les deux interruptions a été appréciée au moyen du chronographe Le Boulengé, instrument employé aujourd'hui par la plupart des Commissions d'épreuve de l'artillerie des divers États pour mesurer de

Fig. 6.



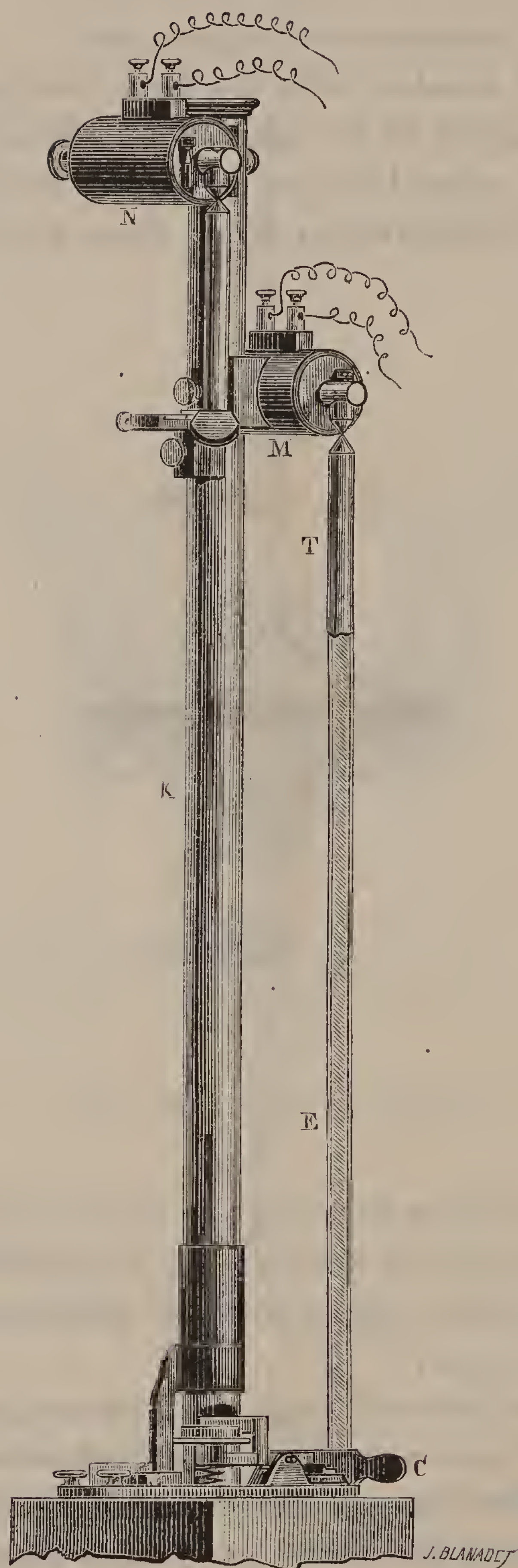
Section suivant l'axe du tube.

très petits intervalles de temps : ce que cet instrument réalise avec une précision égale à $\frac{1}{20000}$ de seconde.

Le chronographe (*fig.* 7 et 8) se compose de deux organes fondamentaux :

1° Le *chronomètre* T (*fig.* 7), longue tige cylindrique suspendue verticalement, garnie de tubes enveloppes en zinc E, et maintenue par attraction magnétique à l'extrémité d'un électro-aimant M par lequel passe le premier courant destiné à être rompu.

Fig. 7.



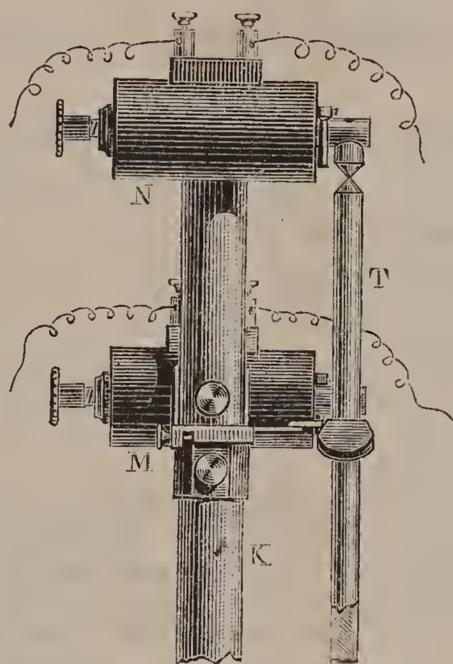
Chronographe Le Boulengé : chronomètre.

2° L'*enregistreur* T (*fig.* 8), cylindre pareil, maintenu par l'électro-aimant M par lequel passe le second courant, destiné aussi à être interrompu.

Une *détente* C est composée d'un couteau (molette circulaire d'acier fondu et trempé), monté sur un ressort, lequel peut être maintenu ou bandé par la griffe d'un levier.

Le circuit du chronomètre venant à être rompu, celui-ci se détache et tombe librement suivant la verticale; le

Fig. 8.



Chronographe Le Boulengé : enregistreur.

deuxième circuit étant ensuite rompu, l'enregistreur tombe à son tour, choque l'extrémité libre du levier et déclanche la détente : le couteau se projette en avant, frappe le chronomètre en marche et imprime sur son enveloppe un trait dont la position permet de calculer la vitesse du phénomène. On trouvera le détail du calcul et des corrections dans le *Traité sur la poudre*, etc., par Upmann et Meyer, traduit et augmenté par Desortiaux, p. 538 et p. 542; 1878 (chez Dunod).

Nous avons préféré cette méthode aux procédés d'enregistrement mécanique, que nous avions d'abord essayés;

parce que ceux-ci sont sujets à des irrégularités, résultant de retards qui ont une grande importance dans des phénomènes aussi rapides.

L'emploi de tubes trop courts pour contenir les gaz a été évité, parce qu'il exagère les erreurs et expose à ces perturbations bien connues, qui se produisent au voisinage du point d'origine des ondes.

On reviendra sur ce point, qui est très intéressant; et l'on montrera en même temps que la variation de pression des gaz se propage précisément avec la même vitesse que l'inflammation des détonateurs.

§ 3. — *Conditions générales des expériences.*

1. Nos expériences ont porté :

1° Sur la disposition du tube ;

2° Sur sa matière ;

3° Sur son caractère ouvert ou fermé ;

4° Sur sa longueur ;

5° Sur la pression initiale du mélange gazeux ;

6° Sur la composition de ce mélange, que nous avons fait varier, tantôt en y introduisant un gaz inerte, tantôt en modifiant la nature du gaz combustible.

2. *Disposition du tube.* — Nous avons opéré d'abord avec un tube de plomb, rectiligne et horizontal, long de $42^{m},45$ [1], d'un diamètre intérieur égal à $0^{m},005$.

On le remplit avec un mélange électrolytique d'hydrogène et d'oxygène, sous la pression atmosphérique. Après chaque expérience, on dessèche le tube, en y faisant circuler, pendant plusieurs heures, à l'aide d'une trompe, un courant d'air sec.

Le Tableau suivant indique toutes nos expériences, sans que nous ayons écarté les résultats extrêmes, comme on le fait quelquefois :

---

(1) Toutes les longueurs sont comptées entre les deux interruptions.

	Temps observé en secondes.	Vitesse par seconde.
	s	m
1	0,014633	2901,0
2	0,014597	2908,1
3	0,013914	3050,9
4	0,015047	2821,2
5	0,015816	2675,5
6	0,014752	2877,6
7	0,014782	2871,8
8	0,015253	2783,1
Moyenne.....	0,014860	2861,1

L'écart moyen d'une expérience s'élève à 79^m; l'écart maximum à $+ 190^m$ et à $- 186^m$: ce qui répond à des intervalles de temps de $\pm 0^s,00095$, soit près de $\frac{1}{1000}$ de seconde au maximum, l'erreur moyenne étant moitié plus petite. Avec le mélange oxyhydrique, la longueur moyenne mesurée sur la tige des chronographes est égale à $0^m,0448$: chiffre qui donne une idée plus exacte du degré d'exactitude que comporte ce genre de mesures. Avec le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, cette longueur s'est élevée à $0^m,107$.

L'erreur moyenne de nos essais est dix fois aussi considérable que celle que comporte le chronographe ; elle résulte, non de l'instrument lui-même, mais des retards inégaux qui se produisent dans le procédé d'interruption employé. On sait que de telles erreurs existent dans tous les procédés de ce genre, et que leur grandeur doit être évaluée chaque fois. Elle s'élevait ici à 2,8 centièmes de la quantité mesurée, en moyenne, et à 6,6 dans les cas extrêmes.

Quelques essais faits avec un tube vertical, de moindre longueur, à la vérité, ont donné les mêmes vitesses qu'avec le tube horizontal.

La disposition rectiligne du tube, tel qu'il a été employé

d'abord, exigeait des espaces libres trop étendus, lesquels ne pouvaient être obtenus qu'en plein air et dans des conditions difficiles à maintenir et à varier pendant des expériences prolongées; c'est pourquoi nous avons cru pouvoir disposer le tube dans le laboratoire même, sur une suite d'alignements parallèles et horizontaux, séparés par des coudes à rayon de courbure notable; le tout était fixé sur un cadre vertical (*voir* la *fig.* 1). Dans cette opération, le tube s'allongea de $0^m,70$ et passa à $43^m,135$.

On a répété la détonation dans ces nouvelles conditions, ce qui a fourni, pour la vitesse par seconde,

$2860^m,4$; $2712^m,9$; $2791^m,5$; en moyenne : $2788^m,3$.

Ce chiffre est un peu plus faible que le précédent, mais sans sortir des limites d'erreur moyenne.

Nous admettrons donc que la vitesse est la même dans le tube recourbé que dans le tube rectiligne, et nous adopterons la moyenne générale : 2841^m.

3. *Matière du tube.* — La grandeur inattendue de cette vitesse, intermédiaire entre la vitesse du son dans le mélange gazeux tonnant et dans le métal qui constituait le tube, laissait quelque doute dans notre esprit. Était-ce réellement la vitesse de propagation de la détonation que nous mesurions? ou bien le métal ne propageait-il pas quelque mouvement vibratoire particulier, issu de l'explosion même produite à son origine? Qu'une telle propagation pût faire détoner le fulminate, c'est ce qui semble difficile à admettre, en raison de la faiblesse du mouvement ainsi transmis, et plus encore à cause de l'interposition des rondelles de cuir entre le métal et les bandelettes d'étain (*fig.* 4 et 6). On peut invoquer aussi l'absence de détonation de certains grains de fulminate légèrement huilés par accident, circonstance qui en ralentissait l'échauffement, sans en modifier d'ailleurs autrement la faculté explosive. Ajoutons encore que, lorsque la flamme

s'éteint en route, comme nous l'avons observé avec le tube de verre capillaire, l'enregistreur le plus éloigné demeure intact.

Cependant nous n'avons eu pleine sécurité que lorsque nous avons réussi à reproduire nos expériences et à obtenir les mêmes vitesses dans un tube de caoutchouc, matière que l'on ne saurait soupçonner de propager le mouvement vibratoire à la façon des métaux.

La combustion intérieure du mélange gazeux est si rapide qu'elle n'altère pas la matière du tube.

Ce tube de caoutchouc avait une longueur de $40^m,109$, un diamètre intérieur de $0,005$, une épaisseur de plusieurs millimètres, et telle qu'il pût supporter soit le vide, soit une pression intérieure de plusieurs atmosphères, sans déformation sensible. Il a été disposé sur le cadre décrit plus haut, en alignements parallèles (*fig.* 1).

Voici nos résultats :

	Vitesse par seconde.
	2685^m
	2911
	2994
	2672
	2788
Moyenne....	2810

Cette moyenne concorde avec le chiffre 2841, obtenu avec le tube de plomb, dans les limites d'erreur.

La propagation du phénomène explosif est donc indépendante de la matière du tube, pourvu que le diamètre intérieur demeure identique.

Voici maintenant des expériences faites avec un système de tubes de verre, long en tout de $43^m,34$, mais dont le diamètre intérieur moyen était de $0^m,0015$ seulement. C'étaient des tubes capillaires, longs chacun de 2^m et assemblés au contact, à l'aide de tubes de caoutchouc, le tout

disposé sur le même cadre figuré p. 295. Les coudes étaient faits avec le même tube de verre.

Nous avons trouvé :

Vitesse par seconde......	2403^m et 2279
Moyenne.......	2341^m

Ce chiffre est un peu plus petit que le précédent; sans doute à cause de la différence du diamètre, la propagation de l'explosion étant gênée dans un tube capillaire, comme il arrive également pour la propagation du son.

Les expériences faites dans le verre permettent de voir la propagation de la flamme. En opérant dans l'obscurité, on aperçoit toute la longueur du tube s'illuminer au même moment, sans que l'œil puisse percevoir la progression de la flamme.

Il arrive parfois que la flamme refuse de se propager jusqu'au bout; probablement par suite de l'échauffement insuffisant des tranches placées en avant du mélange en ignition. Un des essais a donné lieu à cet égard à des observations caractéristiques. La flamme s'étant arrêtée en route, sans cependant s'éteindre, la vapeur d'eau, condensée en arrière, a produit un appel rétrograde du gaz, et l'on a vu très nettement un retour de la flamme vers son point de départ, retour qui a duré un intervalle de temps très appréciable, une seconde peut-être pour un intervalle de 2^m. Ceci montre bien la différence entre la combustion progressive du mélange gazeux et sa détonation proprement dite.

4. *Diamètre du tube.* — Pour examiner d'une manière plus approfondie l'influence du diamètre des tubes, nous avons cru nécessaire de faire de nouvelles mesures avec un tube de plomb, d'un diamètre intérieur égal à 15^{mm}, c'est-à-dire triple du précédent, et long de 30^m,430. Trois expériences ont donné :

2754^m; 2975^m; 3019^m; en moyenne, 2916^m.

Les expériences faites avec un diamètre de 5^{mm} ayant donné 2861^{m}, on voit que la vitesse est sensiblement indépendante du diamètre des tubes, à partir de 5^{mm}.

Je rappellerai que dans un tube de verre capillaire (diamètre = 1^{mm},5), la vitesse a été trouvée égale à 2341^{m}, c'est-à-dire un peu plus faible.

5. *Fermeture du tube.* — On peut se demander si la vitesse de propagation de la détonation est la même dans un tube ouvert et dans un tube fermé. Ce dernier seul réalise les conditions rigoureuses d'une combustion à volume constant. C'est pourquoi nous avons opéré aussi (toujours avec le tube de caoutchouc), tantôt en laissant ouvert l'orifice le plus éloigné du point d'inflammation, tantôt l'orifice voisin, tantôt les deux à la fois.

Voici trois expériences de ce genre :

	Vitesse par seconde
	m
L'orifice le plus éloigné étant seul ouvert.	2645
L'orifice le plus voisin étant seul ouvert. .	3052
Les deux orifices ouverts.	2766
Moyenne.	2821

La moyenne avec le même tube *complètement fermé* était 2810.

Ainsi les vitesses ont été trouvées sensiblement le mêmes dans les quatre cas.

On voit par là que la propagation de la détonation est si rapide, que pendant sa durée les gaz ne sont pas projetés et n'ont pas le temps de s'écouler au dehors d'une manière appréciable, au moins dans des tubes étroits : ce qui s'explique, la détonation marchant plus vite que le son ne le fait dans les mêmes gaz, pris à la température ordinaire. La condensation de la vapeur d'eau, qui se fait en arrière de la flamme, joue également un rôle peu impor-

tant, parce qu'elle n'a pas le temps de s'effectuer d'une façon appréciable.

6. *Influence des détonateurs.* — Les détonateurs minuscules employés pour interrompre les courants électriques des enregistreurs concourent-ils à régler la propagation de l'inflammation? Pour lever ce doute, il a suffi de mesurer, non plus le temps écoulé entre la destruction de deux interrupteurs à fulminate, situés aux extrémités opposées du tube, mais le temps écoulé entre la rupture du courant inducteur de la bobine qui produit l'étincelle à l'origine et l'inflammation de l'interrupteur à fulminate placé à l'extrémité du tube la plus éloignée.

Les temps ainsi observés, pour une longueur de $40^m,054$, ont été

$0^s,012556$; $0^s,012288$; $0^s,012904$; en moyenne, $0^s,012583$.

Mais ces temps sont entachés des erreurs provenant des retards d'enregistrements, retards inégaux en principe, puisqu'il s'agit de deux signaux d'espèce différente. Nous avons mesuré la différence de ces deux retards, en mesurant le temps écoulé entre le signal de l'étincelle et le signal d'un interrupteur voisin de $0^m,05$. Ce temps est négatif, c'est-à-dire que le retard du signal de l'étincelle est plus grand que celui du signal de l'interrupteur. Trois expériences ont donné :

$0^s,001559$; $0^s,001968$; $0^s,002129$; en moyenne, $0^s,001885$.

Cette correction, ajoutée aux expériences précédentes, donne $0^s,014468$: ce qui fait une vitesse de 2770^m par seconde. L'expérience faite avec deux interrupteurs similaires avait donné 2810^m : résultat dont la concordance prouve que la vitesse observée est indépendante des détonateurs.

Cette démonstration résulte d'une façon plus nette en-

core d'expériences citées plus loin (p. 323), et dans lesquelles nous avons enregistré la propagation même des pressions, en déterminant l'inflammation initiale à l'aide d'une étincelle électrique. La propagation des pressions se fait en effet, à partir de quelques centimètres de l'origine, avec une vitesse de 2700^m environ, valeur concordant avec les précédentes.

7. *Longueur du tube.* — Il s'agit maintenant de savoir si la propagation de l'explosion se fait d'une manière uniforme dans les tubes. C'est en effet ce que vérifient sensiblement les expériences suivantes, exécutées avec le tube de caoutchouc de 5^{mm} de diamètre :

Mélange (H + O).

Distance des interrupteurs.	Vitesse.	
$40^m,109$	2810^m	
29,982 [1]	2692 2716	moy. 2704.

Mélange (CO + O).

Distance des interrupteurs.	Vitesses.			Moyenne.
$40^m,059$	1096^m	1068^m	1104^m	1089^m
29,982 [2]	1140	1121	»	1130
20,092 [3]	1187	1183	»	1185

On a trouvé encore avec le tube de verre de $1^{mm},5$ de diamètre :

(1) Un bout de tube long de 13^m, rempli de même mélange, était ajusté à la suite : c'est-à-dire que l'interrupteur était placé sur le trajet de la flamme, et non à l'extrémité.

(2) Voir la note précédente.

(3) L'interrupteur était placé au milieu de la longueur, sur le trajet de la flamme.

Mélange (H + O).

Distance des interrupteurs.	Vitesse.
43,340m	2341m
20,944 [1]	2433

Les écarts entre les vitesses mesurées avec des longueurs inégales ne surpassent pas les limites d'erreur.

8. *Pression.* — Nous avons fait varier la pression, dans le rapport de 1 à 3 à peu près. On a opéré avec le tube de caoutchouc (long de $40^m,054$) et trois mélanges gazeux différents.

Mélange (H + O).

Pression (exprimée par la hauteur d'une colonne de mercure.)	Vitesse.
0,560m	2763m
0,760	2800
1,260	2776
1,580	2744

Mélange (CO + O).

Pression.	Vitesse.
0,570m	1120m
0,760	1089
0,834	1072
1,560	1140 et 1124
Moyenne	1132

Mélange de cyanogène et d'oxygène ($C^4 Az^2 + O^8$).

Pression.	Vitesse.	
0,388m	2171,4m	
0,758	2244,7 / 2165,7	2195,2m
0,878	2052,4	

(1) L'interrupteur était placé cette fois au bout du tube.

Mêmes conclusions.

Ainsi, dans les limites de nos essais, la vitesse de propagation de la détonation, soit avec le mélange d'hydrogène et d'oxygène, soit avec le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, est sensiblement indépendante de la pression; de même que la vitesse du son et la vitesse de translation des molécules gazeuses, qui sont des phénomènes analogues.

§ 4. — *Vitesse spécifique de l'onde explosive.*

1. Nous avons établi que l'onde explosive se propage uniformément et que sa vitesse est indépendante de la pression, ainsi que de la matière et du diamètre des tubes, au-dessus d'une certaine limite.

Cette vitesse constitue dès lors, pour chaque mélange inflammable, une véritable constante spécifique, dont la connaissance offre un grand intérêt, au point de vue de la théorie des mouvements des gaz, comme à celui des applications à l'emploi des matières explosives. C'est pourquoi il nous a paru utile d'en approfondir l'étude, en opérant sur un grand nombre de mélanges de compositions fort diverses.

2. Chaque expérience a été répétée deux et trois fois; elle a été exécutée d'ordinaire dans le tube de caoutchouc, long de 40^{m}, d'un diamètre intérieur de $0^{m},005$ et d'une grande épaisseur, précédemment décrit (p. 305). Les résultats obtenus sont distribués dans cinq tableaux, comprenant les cas les plus remarquables.

Dans chacun de ces tableaux, la première colonne indique la composition du mélange initial;

La deuxième, la densité des produits de la combustion, ρ, rapportée à celle de l'air prise comme unité;

La troisième, le nombre, n, de volumes moléculaires

des éléments supposés gazeux entrés en réaction, soit

$$n[22^{\text{lit}},32 \times \frac{H}{760} \times (1 + \alpha t)];$$

la quatrième, la chaleur, Q, dégagée par la réaction, l'eau étant supposée gazeuse (1);

La cinquième, la racine carrée de cette quantité, $\sqrt{Q}$;

La sixième, le quotient $\frac{Q}{n \times 6,8}$ (6,8 étant la constante des chaleurs spécifiques des éléments à pression constante) : c'est la température théorique, T, de la réaction;

La septième, les valeurs théoriques, θ, de la vitesse moyenne de translation par seconde des molécules gazeuses constitutives des produits de la combustion, vitesse calculée d'après les formules de la page 293.

C'est cette vitesse que nous nous proposons de comparer avec la vitesse expérimentale de l'onde explosive, V, laquelle est inscrite dans la huitième colonne.

3. Quoique la température absolue de la combustion, T, n'intervienne pas en réalité dans ces évaluations, cependant il a paru utile de la donner comme terme de comparaison. Elle est calculée ici d'après les chaleurs spécifiques des éléments à pression constante. Les résultats ainsi obtenus s'accordent, en général, avec les observations (colonne 7e et 8e); ils s'accordent, dis-je, beaucoup mieux que si l'on faisait le calcul d'après les chaleurs spécifiques à volume constant, qui sembleraient plus plausibles à première vue. On peut se rendre compte de l'intervention des chaleurs spécifiques à pression constante, si l'on admet que la combustion, en se propageant de tranche en tranche, est *précédée* par la compression préalable de la tranche gazeuse qu'elle va transformer. La combustion a lieu dès

(1) Cette quantité a été mesurée au voisinage de zéro; elle serait à peine modifiée vers le zéro absolu, dans les cas examinés ici, la chaleur spécifique du composé étant voisine de la somme de celles de ses éléments.

lors sous pression constante, dans toute l'étendue du tube. On pourrait croire que la température T devrait être accrue de toute l'élévation de température produite par cette compression préalable. Mais la combustion de chaque tranche, dans cette manière de voir, produit, en même temps que de la chaleur, le travail nécessaire pour comprimer la tranche suivante; c'est-à-dire qu'elle perd de ce chef précisément autant de chaleur qu'elle en a gagnée par sa propre compression. Tout se passe, en définitive, au point de vue de l'élévation de température, comme si l'on avait opéré sous pression constante. La concordance des chiffres calculés et des nombres observés vient à l'appui de cette analyse des phénomènes [1].

En réalité, je le répète, la notion physique de la température T n'entre pas dans cette évaluation de la vitesse (*voir* p. 293), et le calcul exprime uniquement ceci : que la force vive de translation des molécules du système gazeux, produit par la réaction et renfermant toute la chaleur développée par celle-ci, est proportionnelle à la force vive de translation du même système gazeux, contenant seulement la chaleur qu'il retient à zéro.

4. Présentons maintenant la série de nos Tableaux d'expérience.

---

[1] On suppose ici que la chaleur spécifique d'un gaz composé à pression constante est la somme de celle de ses éléments : ce qui n'est admissible en principe que pour la chaleur spécifique à volume constant; ou bien dans le cas des gaz composés formés sans condensation pour les deux chaleurs spécifiques. Mais l'erreur en moins, qui en résulte dans le cas de la chaleur spécifique à pression constante, et des gaz formés avec condensation, est compensée par cette circonstance que la chaleur spécifique de ces gaz croît avec la température; c'est ce que vérifie en effet l'étude des chaleurs spécifiques de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote, etc. (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 440 et 335). L'hypothèse faite peut donc être admise dans une première approximation.

TABLEAU I. — UN SEUL GAZ COMBUSTIBLE ASSOCIÉ A L'OXYGÈNE.

Nature du mélange.	Densité des produits ρ.	Nombre de volumes mol. des éléments n.	Chaleur de combustion (eau gazeuse) Q.	$\sqrt{Q}$.	$\frac{Q}{n \times 6,8} = T$.	Vitesse théorique θ.	Vitesse trouvée par expérience V (par seconde).	
Hydrogène $H^2 + O^2$.	0,622	1,5	59000 cal	243	5780°	2831 m	2810 m (1)	
Oxyde de carbone $C^2O^2 + O^2$.	1,529	1,5	68200	261	6700	1941	1089 (1)	
Acétylène $C^4H^2 + O^{10}$, ou $(\text{ꞒH})^2 + \text{Ɵ}^5$.	1,227	4,5	308100	555	10070	2660	2525 2440	2482,5
Éthylène $C^4H^4 + O^{12}$, ou $(\text{ꞒH}^2)^2 + \text{Ɵ}^6$.	1,075	6,0	321400	567	7880	2517	2186,6 2232,4	2209,5
Méthyle $C^4H^6 + O^{14}$ ou $(\text{ꞒH}^3)^2 + \text{Ɵ}^7$.	0,985	7,5	359300	598	7050	2483	2381,9 2345,4	2363
Formène $C^2H^4 + O^8$, ou $(\text{ꞒH}^4)^2 + \text{Ɵ}^8$.	0,924	4,5	193500	440	6320	2427	2313,2 2260,0	2287
Cyanogène $C^4Az^2 + O^8$, ou $(\text{ꞒAz})^2 + \text{Ɵ}^4$.	1,343	4	262500	512	9650	2490	2195 (2)	

(1) *Voir* p. 305.
(2) *Voir* p. 309.

D'après les nombres de ce Tableau, la vitesse théorique est très voisine de la vitesse trouvée pour l'hydrogène.

Pour les carbures d'hydrogène et pour le cyanogène, cette vitesse théorique est un peu trop forte, les écarts étant compris entre 5 et 12 centièmes; c'est-à-dire que la formule conserve une valeur approchée.

Pour l'oxyde de carbone, l'écart est bien plus grand et surpasse 40 centièmes; c'est-à-dire que la formule n'est pas applicable à ce gaz.

On remarquera qu'elle demeure approchée, même pour les gaz formés avec absorption de chaleur et qui donnent lieu, dès lors, aux températures de combustion les plus élevées, tels que le cyanogène et l'acétylène.

Elle l'est aussi, pour des rapports de volumes très divers entre les gaz combustibles et l'oxygène, tels que 2 : 5, 6, 7, 8 dans la série des hydrocarbures; et 2 : 1 pour l'hydrogène.

Enfin elle l'est encore, pour des rapports de condensation très inégaux dans la combinaison, tels qu'une condensation du tiers (hydrogène), du septième (acétylène), ou bien l'absence de toute condensation (éthylène, formène, cyanogène), ou même une dilatation (méthyle). Dans le calcul de ces volumes, on suppose l'eau gazeuse avec les hydrocarbures; condition qui n'intervient pas pour l'oxyde de carbone et pour le cyanogène.

Il paraît dès lors établi que la formule proposée représente approximativement la vitesse de l'onde explosive pour les gaz hydrocarbonés.

5. On peut étendre cette conclusion aux mélanges de ces gaz avec l'hydrogène et même avec l'oxyde de carbone, comme on va le montrer; l'hydrogène communiquant à ces derniers mélanges une loi de détonation analogue à la sienne.

TABLEAU II. — DEUX GAZ COMBUSTIBLES ASSOCIÉS A L'OXYGÈNE.

Nature du mélange.	ρ.	n.	Q.	$\sqrt{Q}$.	$\frac{Q}{n \times 6,8} = T$.	Vitesse théorique θ.	Vitesse trouvée par expérience V.	
Oxyde de carbone et hydrogène $C^2O^2 + H^2 + O^4$.	1,075	3	127200 cal	357	6230 m	2236		2008 m
$2C^2O^2 + 3H^2 + O^{10}$....	0,985	7,5	313400	560	6150	2321	2096 2245	2170
Éthylène et hydrogène $C^4H^4 + H^2 + O^{14}$.	0,985	7,5	380400	617	7460	2551	2411,4 2422	2417
$C^4H^4 + 2H^2 + O^{16}$.....	0,924	9	439400	663	7180	2588	2671 2487,5	2579
Méthyle et hydrogène $C^4H^6 + H^2 + O^{16}$.	0,924	9	418300	647	6830	2522	2184 2227 2339	2250 [1]

6. Faisons varier la nature du corps comburant, c'est-à-dire remplaçons l'oxygène par les oxydes de l'azote. Le protoxyde d'azote seul a fourni des résultats.

---

(1) Préparations différentes.

TABLEAU III. — UN GAZ COMBUSTIBLE ASSOCIÉ A UN GAZ COMBURANT COMPOSÉ.

Nature du mélange.	ρ.	n.	Q.	$\sqrt{Q}$.	T.	θ.	V trouvé.
1° Protoxyde d'azote et hydrogène $Az^2O^2 + H^2$.	0,796	2,5	79600 cal	281	4680	2250	2254 / 2314 — 2284
Oxyde de carbone $Az^2O^2 + C^2O^2$.	1,250	2,5	88800	298	5220	1897	1102,5 / 1110,6 — 1106,5
Cyanogène $4Az^2O^2 + C^4Az^2$.	1,131	8	345000	587	6340	2198	2035,5
2° Bioxyde d'azote et cyanogène $4AzO^2 + C^4Az^2$.	1,194	6	349000	591	8550	2485	La détonation ne se propage pas dans le tube.

Avec le protoxyde d'azote, la vitesse trouvée est voisine du chiffre théorique pour les mélanges renfermant de l'hydrogène ou du cyanogène. Pour l'oxyde de carbone, on retrouve la même anomalie qu'avec l'oxygène.

7. Un cas des plus intéressants et des plus décisifs pour la théorie est celui des mélanges isomères, c'est-à-dire tels que la composition du système final soit la même. On élimine ainsi l'influence de la nature individuelle des gaz combustibles et même des gaz comburants.

TABLEAU IV. — Mélanges isomères.

Nature du mélange.	ρ.	n.	Q.	$\sqrt{Q}$.	$\frac{Q}{n \times 6,8} = T$.	θ.	Vitesse trouvée V.
1er groupe. — Gaz combustibles hydrocarbonés et oxygène pur.							
1° Formène et mélanges isomères.							
$2(C^2H^4 + O^8)$........	0,924	9	387000	622	6320	2427	2287
$C^4H^6 + H^2 + O^{16}$......	0,924	9	418300	647	6830	2522	2250
$C^4H^4 + 2H^2 + O^{16}$.....	0,924	9	439400	663	7180	2588	2579
2° Méthyle et mélanges isomères.							
$C^4H^6 + O^{14}$..........	0,985	7,5	359300	598	7050	2483	2363
$C^4H^4 + H^2 + O^{14}$	0,985	7,5	380400	617	7460	2551	2417
2e groupe. — Gaz hydrocarbonés, comparés aux mélanges hydroxycarbonés.							
3° Éthylène et mélange isomère.							
$C^4H^4 + O^{12}$..........	1,075	6	321400	567	7880	2517	2219,5
$2(C^2O^2 + H^2 + O^6)$....	1,075	6	254400	504	6230	2236	2008

4° Méthyle et mélange isomère.

$C^4H^6 + O^{14}$..........	0,985	7,5	359300	598	7050	2483	2363	
$2C^2O^2 + 3H^2 + O^{10}$...	0,985	7,5	313400	560	6150	2321	2170	

5° Cyanogène mêlé d'azote et mélange isomère.

$C^4Az^2 + Az^2 + O^8$.....	1,250	5	262500	512	7720	2334	2116,0 1971,2	2043,6
$2(C^2O^2 + Az^2 + O^2)$...	1,250	5	136400	370	4010	1661	1000? [1]	

3e *groupe. — Gaz comburants composés, comparés aux mélanges formés par l'oxygène pur.*

6° Hydrogène.

$H^2 + Az^2O^2$........	0,796	2,5	79600	281	4680	2250	2284
$H^2 + Az^2 + O^2$......	0,796	2,5	59000	243	3470	1935	2121

7° Oxyde de carbone.

$C^2O^2 + Az^2O^2$.......	1,250	2,5	88800	298	5220	1897	1106,5
$C^2O^2 + Az^2 + O^2$....	1,250	2,5	68200	261	4010	1661	1000? [1]

(1) La détonation ne se propage pas d'ordinaire. Cependant nous avons retrouvé dans nos notes ce chiffre, sans autre détail.

Ces mélanges satisfont à la loi d'une manière approchée, sauf pour l'oxyde de carbone. Les mélanges isomères ont des vitesses généralement voisines. Ils permettent d'apprécier avec plus de précision l'influence de la chaleur dégagée, Q, en éliminant l'influence de la densité, celle de la chaleur spécifique des produits et même celle de la composition individuelle, qui sont les mêmes. Il suffit dès lors de diviser les vitesses trouvées par $\sqrt{Q}$, pour établir la comparaison [1]. On obtient ainsi

1°..................	3,68, 3,48, 3,69;
2°..................	3,95, 3,92;
3°..................	3,91, 3,98;
4°..................	3,93, 3,88;
5°..................	3,99, 2,70;
6°..................	8,13, 8,73;
7°..................	3,67, 3,83.

On voit que la coïncidence est en général plus marquée encore; à l'exception du groupe 5°, dans lequel on compare l'oxyde de carbone, qui ne satisfait pas à la relation générale, avec le cyanogène.

8. Examinons maintenant l'influence des gaz inertes, qui ne participent pas à la combustion.

---

(1) Le rapport véritable des vitesses devrait être $\sqrt{\frac{Q+q}{Q'+q}}$, au lieu de $\sqrt{\frac{Q}{Q'}}$ (*voir* p. 293). Mais, q étant une petite quantité par rapport à Q, ces deux rapports diffèrent peu.

TABLEAU V. — GAZ COMBUSTIBLES, OXYGÈNE ET GAZ INERTES.

Nature du mélange.	ρ.	n.	Q.	$\sqrt{Q}$.	T.	θ.	Vitesse trouvée V.
Hydrogène et azote.							
$H^2 + O^2$	0,622	1,5	59000	243	5780	2831	2810
$H^2 + Az^2 + O^2$	0,796	2,5	59000	243	3470	1935	2121
0,30 H + 0,70 Air....	0,846	3,33	59000	243	2610	1820	1439
0,267 H + 0,733 Air..	0,868	3,8	59000	243	2287	1505	1201
0,233 H + 0,767 Air..	0,885	4,27	59000	243	2042	1409	1205
0,217 H + 0,783 Air..	0,895	4,56	59000	243	1903	1389	La détonation ne se propage pas.
Oxyde de carbone et azote							
$C^2O^2 + O^2$	1,529	1,5	68200	261	6700	1941	1809
$C^2O^2 + Az^2 + O^2$......	1,250	2,5	68200	261	4010	1661	1000 ? Propagation douteuse (1).
0,30 CO + 0,70 Air. .	1,165	4,33	68200	261	2260	1326	La détonation ne se propage pas.
Formène et azote.							
$C^2H^4 + O^8$	0,923	4,6	193500	440	6320	2427	2287
$C^2H^4 + 2Az^2 + O^8$.....	0,942	6,5	193500	440	4378	2002	1858
$C^2H^4 + 4Az^2 + O^8$.....	0,951	8,5	193500	440	3347	1744	1151
$C^2H^4 + 7{,}52Az^2 + O^8$ (Formène + Air)....	0,958	12	193500	440	2371	1450	La détonation ne se propage pas.
Cyanogène et azote.							
$C^4Az^2 + O^8$	1,343	4	262500	512	9650	2490	2195
$C^4Az^2 + Az^2 + O^8$.....	1,250	5	262500	512	7720	2334	2044
$C^4Az^2 + 2Az^2 + O^8$....	1,194	6	262500	512	6430	2152	1234,7 / 1172,7 } 1203,3
$C^4Az^2 + 4Az^2 + O^8$....	1,127	8	262500	512	4825	1920	La détonation ne se propage pas.

(1) Nous n'avons pas réussi à propager la détonation dans les mélanges plus riches en azote. Le mélange $C^2O^2 + Az^2 + O^2$ lui-même est douteux (*voir* la note du Tableau IV).

Mêmes relations générales : sauf pour les mélanges qui touchent à la limite à laquelle la détonation cesse de se propager, tels que le mélange du cyanogène avec deux fois son volume d'azote, le mélange du formène avec quatre fois son volume d'azote, l'oxyde de carbone, etc. Avec l'hydrogène et un excès d'azote, il y a aussi un ralentissement très marqué.

9. En somme, la vitesse de translation des molécules gazeuses, conservant la totalité de la force vive qui répond à la chaleur dégagée par la réaction, peut être regardée comme une limite représentant la vitesse maxima de propagation de l'onde explosive.

Mais cette vitesse est diminuée par le contact des gaz et autres corps étrangers; elle l'est également lorsque la masse enflammée au début est trop petite et trop rapidement refroidie par rayonnement; elle l'est encore lorsque la vitesse élémentaire de la réaction chimique (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 14) est trop faible, comme il paraît arriver avec l'oxyde de carbone. Dans ces conditions, il y a ralentissement de l'onde, et celle-ci peut même cesser de se produire; la combustion se propageant alors de proche en proche suivant une loi beaucoup plus lente. Nous allons revenir sur ce point de vue.

§ 5. — *Sur la période d'état variable qui précède le régime de détonation et sur les conditions d'établissement de l'onde explosive.*

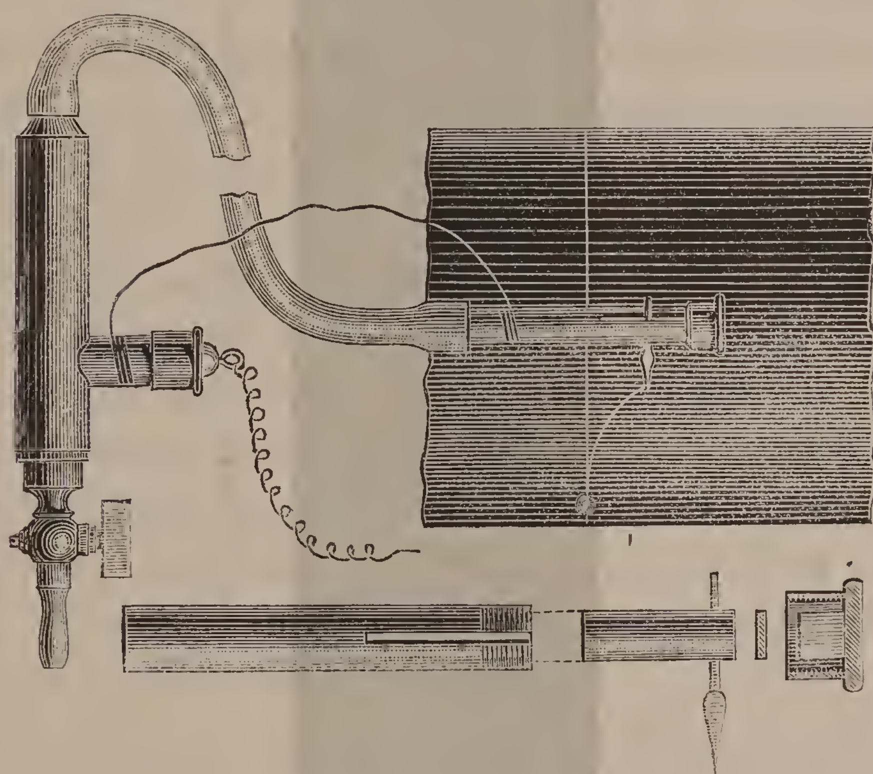
1. Nous nous proposons d'étudier maintenant les conditions d'établissement de l'onde explosive et la période d'état variable qui précède cet établissement, période analogue à celle qui précède l'établissement de l'onde sonore. Cette étude rend compte des nombres inégaux, et différant parfois dans le rapport de 1 à 2000, observés par les divers savants qui ont étudié la vitesse de propagation de l'inflammation.

2. Le procédé suivant nous a permis de mesurer avec précision la variation des vitesses pendant des temps très courts, tels que $\frac{3}{10000}$ de seconde (*fig.* 9). On enregistre sur un cylindre tournant (15^{m} par seconde) :

1° L'étincelle qui détermine l'inflammation initiale à l'entrée du tube ; la trace de cette étincelle est représentée en ε sur la *fig.* 10.

2° Le déplacement d'un piston très léger, placé à l'autre extrémité du tube, dans lequel il se meut librement : ce piston est représenté dans la *fig.* 9 en projection sur le

Fig. 9.



Enregistrement des vitesses variables.

cylindre tournant. On en a figuré au-dessous les détails, c'est-à-dire le tube, le piston garni de sa plume, destinée à en tracer la marche sur le cylindre, enfin l'obturateur terminal du tube du piston.

On inscrit le temps écoulé entre ces deux phénomènes et la loi complète du déplacement du piston (*fig.* 10).

On évite ainsi les retards qui peuvent résulter, soit de l'emploi d'un manomètre métallique, soit de la propaga-

tion des phénomènes jusqu'à une capacité auxiliaire. Les chiffres sont chacun la moyenne de deux à cinq expé-

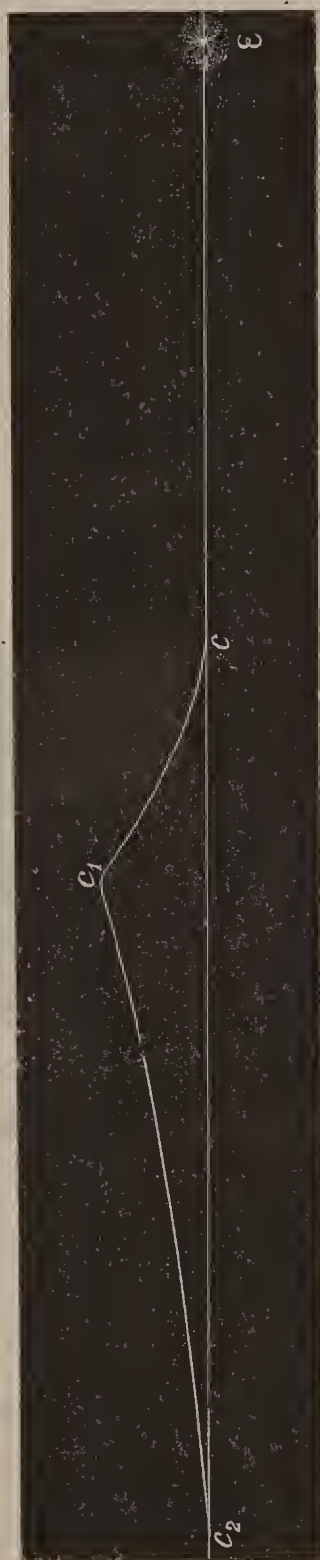


Fig. 10.

Tracé des expériences relatives à l'état variable.

riences, faites sur le gaz tonnant (H + O), dans un tube de caoutchouc de 5mm de diamètre.

Étudions d'abord les vitesses, puis les pressions correspondantes, enfin les limites de détonation.

3. *Vitesses* (par seconde) :

Distance du point d'inflammation au piston.	Durées observées.	Vitesses moyennes depuis l'origine.	Vitesses moyennes dans chaque intervalle.
m	s	m	m
0,020....	0.000275	72,72	72,7
0,050....	0,000342	146,2	448,0
0,500....	0,000541	924,4	2261
5,250....	0,002108	2491,0	3031
20,190 ...	0,007620	2649 0	2710
40,430....	0,015100	2679,0	2706

On voit par là que la vitesse croît rapidement depuis l'origine jusqu'au cinquième centimètre, à partir duquel les nombres obtenus peuvent être regardés comme à peu près constants; au moins dans la limite des erreurs d'expérience, lesquelles ont une valeur relative très notable au début, pour de si petits intervalles de temps.

L'établissement d'un régime régulier ne se fait bien que si les étincelles qui enflamment le mélange sont assez puissantes. Avec des étincelles très faibles, la période d'état variable peut se prolonger beaucoup plus : sur un parcours de 10^m, nous avons ainsi obtenu des vitesses moyennes de 2126^m et même de 661^m.

Des phénomènes analogues s'observent avec les autres mélanges explosifs. Le gaz tonnant mêlé d'azote, par exemple, H + O + 2 Az, a donné une vitesse de $41^m,9$ par seconde, dans les deux premiers centimètres;

De 1068^m dans les $5^m,25$ consécutifs,

Et de 1163^m dans les 10^m consécutifs.

L'influence de l'inflammation initiale est ici plus marquée encore, la vitesse étant tombée par accident à 445^m et 435^m, sans changement apparent dans la puissance de l'étincelle initiale : la nature du son produit indiquait d'ailleurs, dans ce cas, un mode de combustion différent.

Ces écarts ne s'observent pas, en général ([1]), avec le procédé d'enregistrement fondé sur l'emploi des interrupteurs à fulminate : ce qui tend à prouver que le fulminate, par les pressions subites qu'il développe, aide la colonne gazeuse à prendre de suite le régime de détonation, régime qu'elle atteint plus tard et moins régulièrement par l'inflammation ordinaire.

4. *Pressions.* — Elles se déduisent du tracé du piston. Pour le gaz tonnant, H + O, le piston, placé à $0^m,02$ du point d'inflammation, est chassé au départ par une pression de 500^{gr} à 600^{gr} par centimètre carré ; mais cette pression s'abaisse très vite, jusqu'à devenir nulle et même négative (à cause de la condensation de la vapeur d'eau) au bout de $\frac{1}{2000}$ de seconde.

A $0^m,50$ de l'origine, on a trouvé une pression de $1^{kg},2$. A $5^m,250$ du point d'inflammation, le premier déplacement du piston s'est fait sous une pression de 5^{kg} environ par centimètre carré, et cette pression, au bout de $\frac{1}{1600}$ de seconde, était encore supérieure à 3^{kg}.

Or, à ce moment, l'inflammation a progressé de $2^m,70$, dans un tube semblable, d'après les vitesses signalées plus haut.

On voit donc que, dans cette région du tube, une colonne gazeuse considérable, formée de vapeur d'eau, subsiste à une pression élevée; tandis qu'à l'origine la pression produite dans une tranche, par la combustion du mélange, est presque instantanément annulée par la condensation des tranches antérieures.

L'accroissement de la pression répond d'ailleurs à l'accroissement de la vitesse : nous avons trouvé que la pression maxima développée par le mélange H + O, brûlant

---

([1]) Notons cependant ici une expérience dans laquelle le mélange H + O + Az a donné, par exception, une vitesse de $1564^m,5$, au lieu du chiffre normal 2121^m; probablement à cause de la faiblesse exceptionnelle de l'amorce.

en vase clos, est voisine de 7^{kg} pour 1^{cq}; cas auquel l'influence du refroidissement par les parois est négligeable.

Dans les cas anormaux où la vitesse de propagation s'abaisse au-dessous de 2000^m, la pression tombe en même temps; ce qui montre bien la corrélation des deux ordres de phénomènes.

5. *Limites de détonation.* — Nous voulons parler des limites de composition au-dessous desquelles l'onde explosive cesse de se propager. Ces limites sont fort différentes des limites de combustibilité et beaucoup plus élevées : elles varient suivant le mode d'inflammation et la nature de l'impulsion initiale. Dans les conditions générales de nos expériences, c'est-à-dire avec un long tube de caoutchouc, d'un diamètre égal à $0^m,05$, l'inflammation initiale étant produite par de fortes étincelles et la vitesse de la propagation constatée à l'aide d'interrupteurs à fulminate de mercure, nous avons trouvé :

Hydrogène...	0,233H + 0,767 air.	Propagation de l'onde, vitesse de 1205^m.
	0,217H + 0,783 air.	Pas de propagation.
Oxyde de carbone...	$C^2O^2 + O^2$.	Propagation de l'onde, vitesse de 1089^m.
	$2C^2O^2 + Az^2 + O^2$.	Le premier interrupteur brûle seul, pas de propagation.
	$2C^2O^2 + Az^2 + O^4$.	De même.
	$C^2O^2 + Az^2 + O^2$.	Les essais ont été presque tous négatifs.
Formène....	$C^2H^4 + 4Az^2 + O^8$.	Propagation de l'onde, vitesse de 1151^m.
	$C^2H^4 + 7,5Az^2 + O^8$.	Pas de propagation.
Cyanogène...	$C^4Az^2 + 2Az^2 + O^8$.	Propagation de l'onde, vitesse de 1203^m.
	$C^4Az^2 + 4Az^2 + O^8$.	Pas de propagation.
Comburants autres que l'oxygène.	$C^4Az^2 + 4AzO^2$.	Pas de propagation.
	$C^4Az^2 + 4Az^2O^2$.	Tantôt il y a propagation (2035), tantôt elle n'a pas lieu.

Ces limites seraient probablement reculées, si l'on opérait sous pression, ou si l'on provoquait la détonation à l'aide d'une forte dose de fulminate; de même que la limite de combustibilité change avec l'énergie de l'étincelle électrique (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 342, 347 et 73).

Il est possible qu'une circonstance analogue ait concouru à donner à certaines explosions de grisou une vitesse de propagation et une violence exceptionnelles.

Lorsque l'onde ne se propage pas, la combustion peut encore avoir lieu, comme le prouve la destruction du premier interrupteur; mais elle ne va pas jusqu'au bout du tube. Parfois même la flamme rétrograde avec le mélange oxyhydrique; phénomène qui se produit surtout dans des tubes très étroits. Ceci montre bien que la limite de détonation est distincte de la limite de combustion.

Ainsi, d'après les chiffres ci-dessus, la limite de détonation pour l'oxyde de carbone existerait au delà des mélanges renfermant moins de 40 centièmes et même moins de 60 centièmes d'oxyde de carbone; tandis que la limite de combustion ordinaire est située vers 20 centièmes.

La limite de détonation des mélanges oxyhydriques est située vers 22 centièmes d'hydrogène; tandis que la limite de combustion ordinaire pour les mélanges d'hydrogène et d'oxygène se produit vers 6 centièmes d'hydrogène.

Lorsqu'on approche de cette limite, la vitesse de l'onde tombe notablement au-dessous de la vitesse théorique (*voir* plus haut).

Enfin les mélanges de cyanogène et de bioxyde d'azote, tels que $C^4Az^2 + 4AzO^2$, donnent lieu à des remarques intéressantes. Ce mélange, contenu dans un eudiomètre, détone violemment par une forte étincelle. Enflammé avec une allumette, il brûle progressivement. Au contraire, nous n'avons pas réussi à y propager dans nos tubes l'onde explosive. On retrouve ici cette même résistance à la com-

bustion, caractéristique des mélanges formés par le bioxyde d'azote, résistance qui disparaît seulement pour les mélanges susceptibles de développer une température excessive (ce Recueil, 5e série, t. XXVII, p. 207 à 211).

En somme, et dans les conditions définies plus haut, nous n'avons réussi à observer aucune vitesse de propagation de l'onde inférieure à 1000m par seconde.

De plus, la propagation de l'onde a cessé, toutes les fois que la température théorique, T, des mélanges formés par l'oxygène libre est tombée au-dessous de 2000° (hydrogène ou cyanogène associé à l'azote) ou de 1700° (oxyde de carbone ou formène associé à l'azote); chiffres qui répondent à une limite inférieure de la force vive des molécules.

Enfin la propagation de l'onde a cessé, toutes les fois que le volume des produits de la combustion s'est trouvé moindre que le quart (hydrogène et azote), ou même le tiers (formène ou cyanogène associé à l'azote) du volume total du mélange final.

6. D'après l'ensemble de ces observations, la propagation de l'onde explosive est un phénomène tout à fait distinct de la combustion ordinaire. Elle a lieu seulement lorsque la tranche enflammée exerce la pression la plus grande possible sur la tranche voisine; c'est-à-dire lorsque les molécules gazeuses enflammées possèdent la vitesse et, par conséquent, la force vive de translation maximum : ce qui n'est autre chose que la traduction mécanique de ce fait qu'elles conservent la presque totalité de la chaleur développée par la réaction chimique. C'est ce que prouve la concordance approchée des calculs fondés sur l'évaluation théorique de la force vive de translation avec les nombres expérimentaux trouvés pour la vitesse de l'onde explosive. C'est ce que montre également l'accroissement corrélatif des pressions et des vitesses, au voisinage du point enflammé.

7. La première concordance montre, en outre, que la

dissociation joue peu de rôle dans ces phénomènes : peut-être parce qu'elle est restreinte par la haute pression développée sur le trajet de l'onde et par sa courte durée. S'il en était autrement, la force vive et, par conséquent, la vitesse tomberaient bien au-dessous du chiffre calculé.

L'influence de la dissociation semble également écartée par ce fait d'observation que la vitesse de l'onde est indépendante de la pression initiale (à moins d'admettre que la dissociation est indépendante de la pression).

8. Observons enfin que c'est le mouvement ondulatoire qui se propage, et non la masse gazeuse qui se transporte avec de si grandes vitesses. En effet, la vitesse de l'onde est la même, comme nous l'avons établi, dans un tube ouvert aux deux bouts, fermé à un bout et ouvert à l'autre, ou même fermé aux deux bouts.

Ceci résulte encore des expériences sur le mélange oxyhydrique, dans lesquelles nous avons trouvé la même vitesse : soit pour la propagation de la flamme (attestée par la destruction des interrupteurs solides à fulminate); soit pour la propagation de la pression (d'après le piston). Les tracés montrent également que la pression atteint de suite son maximum, au contact de la tranche enflammée avec la tranche placée immédiatement devant elle.

9. Plusieurs conditions concourent à ces effets.

Il faut d'abord que la masse enflammée au début ne soit pas trop petite, afin que le rayonnement et la conductibilité n'enlèvent pas à cette masse dans un temps donné une dose de chaleur, c'est-à dire de force vive, supérieure à celle qui est indispensable pour la propagation de l'onde. En effet, si le rayon de la sphère enflammée est égal à l'épaisseur de la couche rayonnante, la déperdition de la chaleur est proportionnellement plus grande que si la couche rayonnante occupe seulement une fraction du rayon.

Il y a plus : lorsque le nombre des molécules qui entourent le premier point enflammé est trop petit, elles

peuvent ne pas contenir le comburant et le combustible dans le rapport exact qui répond à la composition moyenne du mélange : ce qui abaisse la température de cette région et, par suite, la force vive des molécules.

Une autre circonstance non moins capitale, c'est que la vitesse élémentaire des réactions chimiques, à la température de la combustion, soit assez grande pour que la chaleur dégagée dans un temps donné maintienne le système au degré convenable : condition d'autant plus importante que la vitesse élémentaire des réactions croît rapidement avec la température. On peut même concevoir que l'onde explosive se propage seulement si sa vitesse théorique (vitesse de translation des molécules) est inférieure ou tout au plus égale à la vitesse élémentaire de la réaction.

10. Ainsi il existe un état limite qui répond à la propagation de l'onde explosive : c'est le *régime de détonation*.

Mais il est facile de concevoir une limite toute différente, pour laquelle tende à se réduire à zéro l'excès de pression de la tranche enflammée sur la tranche voisine, et par suite l'excès de la vitesse de translation des molécules, c'est-à-dire l'excès de leur force vive, ou, ce qui est la même chose, l'excès de la chaleur qu'elles renferment. Dans un tel système, la chaleur sera perdue presque en totalité par rayonnement, conductibilité, contact des corps environnants et des gaz inertes, etc., à l'exception de la très petite quantité indispensable pour porter les parties voisines à la température de combustion : c'est là le *régime de combustion ordinaire*, régime auquel se rapportent les mesures de M. Bunsen, de M. Schlœsing et de MM. Mallard et Lechâtelier.

On conçoit d'ailleurs l'existence des vitesses intermédiaires entre ces deux limites; mais elles ne constituent aucun régime régulier. En effet, le passage d'un régime à l'autre est accompagné, comme il arrive en général dans les transitions de cette espèce, par des mouvements vio-

lents, des déplacements de matière étendus et irréguliers, pendant lesquels la propagation de la combustion s'opère avec une vitesse de plus en plus considérable ([1]). C'est ainsi que le régime de combustion, développé dans des conditions de pression croissante, finit par passer au régime de détonation.

Ces deux régimes, et les conditions générales qui définissent l'établissement de chacun d'eux et la transition de l'un à l'autre, ne s'appliquent pas seulement aux mélanges gazeux explosifs, mais aussi aux systèmes explosifs solides et liquides ; attendu que ces derniers se transforment en tout ou en partie en gaz, au moment de la détonation.

SUR LE BISULFHYDRATE ET LE CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE;

Par M. ISAMBERT.

Je me suis proposé pour but, dans ces recherches, d'étudier d'une manière plus complète les vapeurs de quelques corps dont l'équivalent correspond à huit volumes de vapeur ; j'espère, comme terme de cette étude, arriver à établir, par l'expérience et d'une manière convaincante pour tous les chimistes, la constitution de ces vapeurs : ce terme n'est pas encore atteint, mais je puis dès maintenant faire connaître un certain nombre des observations que j'ai faites et qui me paraissent offrir un certain intérêt.

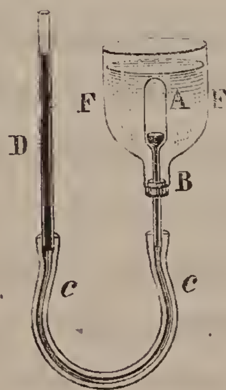
J'avais pensé au début que ce travail serait très simple, qu'il me suffirait d'employer la méthode proposée par M. Troost, dans son travail sur l'hydrate de chloral, pour résoudre cette question : mes études antérieures sur la

([1]) *Voir* Mallard et Lechatelier, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 599.

dissociation des composés ammoniacaux devaient me rendre ces recherches plus faciles. Supposons en effet que la loi de M. Troost s'applique immédiatement : si je mets en présence, dans le vide, du chlorure de calcium ammoniacal $CaCl, 4AzH^3$, émettant à la température T du gaz ammoniac à la tension F, et du bisulfhydrate d'ammoniaque ayant dans le vide à la même température une tension $2f$, la tension du mélange sera $F + 2f$ si le sulfhydrate se vaporise sans se décomposer, $F + f$ si la vaporisation est accompagnée d'une décomposition totale, un nombre intermédiaire si la décomposition est partielle.

Les tensions de dissociation du chlorure de calcium ammoniacal étant connues par mes recherches antérieures, j'ai dû seulement mesurer les tensions de vapeur du bisulfhydrate dans le vide : afin d'éviter toutes les causes d'erreur, la matière était préparée dans le tube même qui devait servir à la mesure des pressions, par la combinaison de volumes égaux des gaz ammoniac et acide sulfhydrique purs. En l'absence de l'air et de l'humidité, le mercure se conserve intact dans le tube pendant des mois entiers, et les mesures sont très faciles. Pour des températures plus élevées, j'ai légèrement modifié cet appareil en prenant un

Fig. 1.



tube de petit diamètre B, muni à la partie supérieure d'un tube plus large A, à la partie inférieure d'un entonnoir qui facilite l'introduction des gaz : cet appareil, rempli de

mercure à la manière d'un tube barométrique, reçoit alors des volumes égaux des deux gaz ammoniac et acide sulfhydrique, l'entonnoir est enlevé et remplacé par un tube de caoutchouc épais relié à un tube droit D : un bouchon disposé à l'avance sert à fixer l'appareil dans la douille d'une cloche renversée où l'on met de l'eau à diverses températures. La différence des hauteurs du mercure en A et D donne la force élastique de la vapeur à la température de l'expérience, qui est celle de l'eau contenue en F.

Le Tableau suivant donne la valeur des tensions de vapeur du bisulfhydrate à diverses températures :

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
°	mm	°	mm
4,2......	132	25,1......	501
6,1......	142	28........	588
7,9......	159	3[illegible],9......	696
9,5......	175	32,1......	748
10,1......	184	32,6......	772
12........	212	35,6......	919
15,0......	259	37,9......	1062
18,0......	322	39,3......	1156
22,0......	410	42,0......	1353

La courbe qui représente ces forces élastiques coïncide presque avec celle des tensions de dissociation du chlorure de calcium ammoniacal $CaCl, 4AzH^3$ que j'ai déterminées dans un travail déjà ancien (*Annales de l'École normale supérieure*, t. V, 1868).

En présence du chlorure de calcium ammoniacal, la tension obtenue n'a été trouvée ni $F + 2f$, ni $F + f$, ainsi qu'on aurait pu le croire *a priori* : elle est inférieure même à $F + f$ qui correspondrait à la décomposition complète de la vapeur de bisulfhydrate : il y a donc une cause perturbatrice qui vient modifier les résultats ; j'ai dû étudier cette action.

En présence d'un gaz inerte, hydrogène ou azote, les tensions maxima de vapeur du bisulfhydrate restent les mêmes aux mêmes températures, la pression étant, comme dans le mélange des gaz et des vapeurs, la somme des pressions du gaz et du sulfhydrate : il n'en est plus de même quand on opère en présence de l'acide sulfhydrique ou du gaz ammoniac ; la pression totale est alors très notablement inférieure à la somme des tensions, ainsi qu'il résulte des mesures que nous allons faire connaître.

Cette diminution de pression peut s'interpréter de deux manières : ou le bisulfhydrate absorbe les gaz, acide sulfhydrique et ammoniac, ou bien la présence de ces gaz a simplement pour effet de diminuer la tension de vapeur du sulfhydrate. L'expérience montre que cette hypothèse est seule vraie pour les températures auxquelles j'ai opéré. En introduisant dans une éprouvette, dont les parois sont recouvertes de bisulfhydrate d'ammoniaque solide, 100^{cc} d'acide sulfhydrique, j'ai trouvé que le volume, à la même pression et à la même température de 17°, était devenu 101^{cc}, que l'analyse a montrés formés de $100^{cc},5$ d'acide sulfhydrique et $0^{cc},5$ de gaz ammoniac ; avec le gaz ammoniac les résultats sont les mêmes.

En diminuant dans le mélange gazeux la tension de l'acide sulfhydrique ou du gaz ammoniac par l'addition d'un gaz inerte, tel que l'hydrogène, on arrive aux mêmes conclusions ; seulement, à la même température, la tension de vapeur du bisulfhydrate augmente quand la tension des gaz composants diminue dans le mélange. Ainsi 56^{cc} d'acide sulfhydrique et 44^{cc} d'hydrogène laissés pendant vingt-quatre heures en contact avec du bisulfhydrate solide à 16° ont donné 112^{cc} de gaz formés de 62^{cc} d'acide sulfhydrique, 6^{cc} de gaz ammoniac et 44^{cc} d'hydrogène. L'acide sulfhydrique est resté invariable, et le volume a augmenté de 12^{cc} de vapeurs de bisulfhydrate, tandis que dans l'hydrogène l'augmentation de volume eût dépassé 55^{cc}.

Un mélange d'hydrogène et de gaz ammoniac se comporte de la même manière.

De ces analyses il résulte que le bisulfhydrate d'ammoniaque solide n'absorbe à la température ordinaire ni l'acide sulfhydrique ni le gaz ammoniac, mais que la tension maximum de vapeur du sulfhydrate solide, en présence des gaz composants, est inférieure à ce qu'elle serait dans le vide ou dans un gaz inerte, hydrogène ou azote.

J'ai déterminé les tensions de vapeur du bisulfhydrate mélangé avec un volume connu de ses éléments : je me suis servi pour cela de tubes barométriques larges, jaugés avec du mercure et purgés d'air et d'humidité à la manière ordinaire, par l'ébullition du mercure. Dans ces tubes j'ai introduit des volumes égaux d'acide sulfhydrique et de gaz ammoniac et enfin un excès mesuré de l'un des gaz; l'un des tubes ne contenant pas d'excès de gaz servait de terme de comparaison. Le volume occupé par le gaz en excès à diverses températures permettait de mesurer la pression propre à ces gaz dans le mélange. Soient H la pression atmosphérique, h la hauteur de la colonne de mercure soulevé dans le tube; $H - h$ est la pression totale : en en retranchant la pression calculée h' des gaz libres introduits en excès, on a la tension de vapeur du bisulfhydrate, que ces vapeurs soient formées par une combinaison ou par un mélange d'acide sulfhydrique et de gaz ammoniac. Les divers tubes plongeant dans une même cuvette étaient disposés autour d'une même colonne centrale qui leur servait de support; la température était mesurée par un thermomètre étalon de M. Baudin et un autre thermomètre moins long divisé en dixièmes de degré. Les mesures sont prises alors seulement que la température est restée constante pendant un temps assez long.

Les résultats de ces expériences sont consignés dans le Tableau I qui donne : 1° les températures des expériences; 2° la hauteur du baromètre; 3° la force élastique maximum

de la vapeur émise par le sulfhydrate d'ammoniaque dans le vide; enfin pour chaque tube : 1° la pression totale mesurée directement; 2° la pression calculée du gaz libre en excès; 3° la tension de vapeur du sulfhydrate en présence des éléments à la pression inscrite dans la colonne précédente.

A renferme du bisulfhydrate solide avec un excès de $11^{cc},96$ d'acide sulfhydrique, C contient $36^{cc},39$ de gaz ammoniac en excès, E $36^{cc},18$ d'acide sulfhydrique en excès, F $36^{cc},18$ de gaz ammoniac, G $11^{cc},96$ de gaz ammoniac libre. La proportion de sulfhydrate d'ammoniaque est assez grande dans chaque tube pour qu'il reste toujours une proportion notable de bisulfhydrate solide, même aux températures les plus élevées auxquelles ont été faites les mesures.

La diminution de pression est d'autant plus grande que la pression des gaz libres est elle-même plus grande, et l'identité d'action des deux gaz ressort nettement de l'examen des nombres obtenus.

L'étude de ces résultats numériques permet de les résumer par une loi empirique simple qui est vérifiée d'une façon satisfaisante par les données de toutes ces expériences. L'acide sulfhydrique et l'ammoniaque exerçant la même pression dans le mélange, qu'ils soient libres ou combinés, les pressions de l'un des gaz sont en raison inverse des pressions de l'autre. Soient P la tension du sulfhydrate dans le vide, h la pression du gaz introduit en excès et $2x$ la tension du sulfhydrate en présence de l'excès h de l'un des gaz composants, le tout à une même température. On a la relation

$$\frac{P^2}{4} = (h + x)x.$$

Cette loi apparaît facilement quand on représente par une courbe les tensions des gaz composants à la même température, les tensions de l'un étant comptées sur l'axe des x, celles de l'autre sur l'axe des y. Les courbes offrent

la forme d'hyperboles ayant pour asymptotes les axes des coordonnées, ce qui conduit à une formule $xy = m^2$; et si les expériences ont lieu dans le vide, en l'absence de gaz libres en excès,

$$x = y = \frac{P}{2}, \quad \text{et} \quad m^2 = \frac{P^2}{4}.$$

Cette formule, à laquelle je suis arrivé d'une manière empirique, a été proposée par M. Horstmann, comme formule théorique s'appliquant à la volatilisation de corps solides formés de volumes égaux de gaz unis sans condensation, tel que serait le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le Tableau II donne comparativement les résultats de l'expérience et ceux que fournit le calcul de la formule $\frac{P^2}{4} = (h + x)x$, P et h étant des quantités connues fournies par le Tableau I.

Dans des expériences de ce genre les causes d'erreur sont très nombreuses. Il y a nécessairement une petite incertitude sur la mesure des volumes, la détermination de la température, etc.; malgré cela, l'accord entre les résultats de l'expérience et du calcul est très satisfaisant dans le plus grand nombre des cas, alors même que les valeurs de x éprouvent des changements très notables.

La vérification expérimentale de cette formule ne suffit pas pour montrer la légitimité des hypothèses à l'aide desquelles M. Horstmann l'a obtenue; mais elle permet, sans expériences nouvelles, de calculer la pression $2x$, connaissant la pression P du sulfhydrate dans le vide et la tension h de l'ammoniaque libre en excès. En appliquant maintenant le principe établi par M. Troost pour la pression d'un mélange de vapeurs, h étant la tension du gaz ammoniac émis par le chlorure ammoniacal $CaCl, 4AzH^3$, on devra trouver, quand l'équilibre sera établi,

$$\frac{P^2}{4} = (h + x)x$$

si la vapeur est produite sans trace de dissociation,

$$\frac{P^2}{4} = hx'$$

dans le cas où la décomposition serait totale.

J'ai fait de nombreuses mesures pour déterminer les tensions x ou x' en mettant du sulfhydrate d'ammoniaque dans un tube qui contenait du chlorure $CaCl, 4AzH^3$ et en comparant les pressions observées dans ce tube avec celles que donnait un autre tube contenant simplement le chlorure ammoniacal. Les deux tubes étaient d'accord avant l'introduction du sulfhydrate d'ammoniaque solide; la présence de ce corps amène une dépression de la colonne de mercure soulevée, mais peu à peu le sulfhydrate va se condenser avec le chlorure ammoniacal. En faisant pénétrer à diverses reprises des matières nouvelles, on voit le même fait se reproduire : il semble donc se faire une combinaison qui renferme à la fois les éléments de $CaCl\,4AzH^3$ et $AzH^3\,H^2S^2$. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus ne sont pas suffisamment constants; la pression trouvée est, en général, supérieure à la valeur $f + 2x$ qui correspond à une décomposition nulle. Enfin, en faisant sortir une certaine quantité de gaz, tout l'appareil étant porté lentement à la température de 27°, je n'ai obtenu comme résultat de l'analyse de ce gaz qu'une quantité très faible d'acide sulfhydrique.

La pression obtenue résultait probablement de la dissociation complexe d'un corps dans lequel se trouvent à la fois les éléments de $CaCl, 4AzH^3$ et de $AzH^3\,H^2S^2$, corps qui donne une tension de gaz ammoniac supérieure à celle que fournit le chlorure de calcium ammoniacal.

Le bisulfhydrate d'ammoniaque ne me fournissait donc pas le moyen simple de résoudre le problème de la constitution de vapeur d'un corps formé par l'union sans condensation de quatre volumes de chacun des composants.

J'ai essayé un autre corps constitué de la même manière, le cyanhydrate d'ammoniaque, qui, étant lui aussi très volatil, semblait devoir se prêter à des mesures capables d'élucider la question.

La difficulté de manier ce corps, de l'obtenir assez pur pour qu'il reste sans s'altérer assez longtemps pour permettre les mesures m'a arrêté pendant quelque temps. Enfin je suis arrivé, soit par l'action du gaz ammoniac sur le charbon, soit plus simplement par l'union directe du gaz ammoniac et de l'acide cyanhydrique liquide, à la température ordinaire, à préparer du cyanhydrate d'ammoniaque qui se conserve sans altération pendant plusieurs semaines. J'ai préparé l'acide cyanhydrique par la méthode de M. A. Gautier, en traitant le prussiate jaune de potasse par l'acide sulfurique étendu.

En outre, pour avoir une certitude plus complète que les résultats obtenus étaient ceux que fournit une matière pure, je me suis adressé à M. A. Gautier, qui a eu l'extrême obligeance de mettre à ma disposition un échantillon de l'acide cyanhydrique qu'il a étudié, et dont la pureté ne saurait être mise en doute; je lui adresse à ce sujet mes remercîments les plus sincères.

En opérant ici comme pour le sulfhydrate d'ammoniaque dans une série de tubes barométriques disposés les uns à côté des autres, j'ai pu déterminer aux mêmes températures : 1° les tensions de l'acide cyanhydrique; 2° celles du cyanhydrate d'ammoniaque; 3° les pressions du cyanhydrate d'ammoniaque en présence d'un excès plus ou moins considérable d'acide cyanhydrique; 4° les pressions du cyanhydrate en présence d'un excès connu de gaz ammoniac.

En présence de l'acide cyanhydrique, la pression totale est indépendante de la quantité plus ou moins grande d'acide cyanhydrique et de cyanhydrate d'ammoniaque formé, pourvu qu'il y ait assez de matière pour saturer l'espace, et de plus cette pression totale est dans tous les

cas exactement la même que celle de l'acide cyanhydrique seul.

Pour les expériences en présence d'un excès de gaz ammoniac, j'ai d'abord constaté que le cyanhydrate n'absorbe pas le gaz ammoniac à la température ordinaire, et de plus j'ai calculé, à l'aide de la formule que j'avais vérifiée pour le sulfhydrate, les tensions de l'acide cyanhydrique, afin de savoir si la relation $\frac{P'}{4} = (h + x)x$ donnait pour x des valeurs qui soient d'accord avec l'expérience.

Le Tableau suivant donne quelques-uns des résultats que j'ai obtenus :

Températures.	1° Tensions de H Cy.	2° Tensions du cyanhydrate.	3° Tensions de H Cy + Az H^3 H Cy.	Tensions de Az H^3 + Az H^3 Cy.	4° Tensions de Az H^3 en excès.	Tensions de H Cy. Expérience.	Tensions de H Cy. Calcul.
°	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
7,3	»	175	»	358	314,2	21,9	22,7
7,4	365,7	176,7	365,7	365,2	327,7	18,7	21,3
9,2	408,5	196,0	410,0	369,8	317,0	26,4	27,8
9,3	»	200	»	379	329	25,0	28,0
9.4	»	202	»	373,4	323,2	25,1	26,9
9,4	394,7	204,9	394,7	376,4	324,0	26,2	29,6
10.2	426,6	214	428,2	378,4	316,0	31,2	32,8
11	»	227,4	»	393,3	323,0	35,1	35,8
11,2	438,9	232,9	»	390,0	311,2	39,4	38,7
11,2	438,8	234,0	»	395,6	320,6	37,5	38,2
11,4	443,2	235,4	443,2	394,4	314,0	40,2	38,8
12	458,5	246,2	»	397,8	309,2	44,3	42,9
14,3	»	265,5	»	413,2	308,8	52,2	49,1
14,4	479,9	266,3	»	412,2	307,2	52,5	49,8
15,5	521,0	296,9	»	425,8	294,8	65,4	61,8
15,7	525,5	300,9	»	426,1	295,1	65,5	63,2
15,7	525,5	300,5	526,1	432,2	299,8	66,2	62,6
17	549,7	322,4	»	441,1	287,3	76,9	72,2
17,2	»	326,2	»	442,9	286,0	78,4	74,0

Je n'ai pas relevé toutes les mesures qui constatent l'égalité des tensions de l'acide cyanhydrique, soit seul, soit en présence du cyanhydrate; mais cette égalité ressort immédiatement de l'inspection des tubes qui contiennent ces deux matières, et des nombres que j'ai notés ici. Les résultats de mes expériences semblent donc ici confirmer la loi expérimentale énoncée par MM. Engel et Moitessier pour des cas analogues : nous reviendrons bientôt sur ce point pour montrer comment il convient d'interpréter ces résultats.

En présence d'un excès de gaz ammoniac, le cyanhydrate s'est comporté exactement comme le bisulfhydrate, et les nombres contenus dans les dernières colonnes du Tableau montrent que les tensions de l'acide cyanhydrique suivent très sensiblement la loi énoncée : les presssions de l'un des gaz sont en raison inverse de celles de l'autre, ou $\frac{P^2}{4} = (f + x)x$.

En réfléchissant à ces résultats, on est frappé de voir le cyanhydrate d'ammoniaque se comporter d'une manière tout à fait différente par rapport à ces deux éléments, tandis que le sulfhydrate se comporte identiquement de la même façon vis-à-vis de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque. L'égalité de tension observée, que l'acide cyanhydrique soit seul ou qu'il soit additionné de cyanhydrate d'ammoniaque, peut provenir de ce que le cyanhydrate ne se volatilise pas en présence de l'acide cyanhydrique ayant une tension supérieure à la sienne: c'est l'opinion émise par MM. Engel et Moitessier dans des cas analogues ; mais cette égalité peut aussi résulter d'une diminution de tension de la vapeur d'acide cyanhydrique en présence du cyanhydrate d'ammoniaque, diminution que vient compenser la tension du cyanhydrate.

Pour décider entre ces deux hypothèses, j'ai fait les expériences suivantes : j'ai laissé séjourner de l'air dans une

éprouvette qui contenait du cyanhydrate solide avec excès d'acide cyanhydrique; puis, ayant transvasé les gaz dans une éprouvette, j'y ai introduit une petite quantité de gaz acide chlorhydrique.

J'ai vu se former immédiatement des fumées blanches abondantes, et un dépôt solide, blanc, pulvérulent de chlorhydrate d'ammoniaque; l'expérience peut être répétée diverses fois avec la même matière et donne le même résultat.

Comme M. Gautier a montré que l'acide chlorhydrique est sans action sur l'acide cyanhydrique gazeux, la vapeur de l'acide cyanhydrique en présence du cyanhydrate d'ammoniaque contient donc du gaz ammoniac libre ou combiné.

En poussant l'expérience plus loin, j'ai analysé le gaz contenu dans un de mes tubes barométriques en le faisant passer par aspiration dans un tube gradué.

La tension de l'acide cyanhydrique, soit seul, soit en présence du cyanhydrate d'ammoniaque, étant de 414^{mm}, j'ai trouvé 59^{mm} pour la tension de vapeur du cyanhydrate et 355^{mm} pour l'acide cyanhydrique en excès : le cyanhydrate dans le vide avait une tension maximum de 235^{mm}. La formule $\frac{P^2}{4} = (f + x)x$ donnerait $x = 35^{mm}$; l'expérience donne $29^{mm},5$.

Ainsi la loi qui résulte de mes expériences sur le sulfhydrate d'ammoniaque s'applique encore d'une manière très approchée, si l'on tient compte des difficultés et des incertitudes des mesures, même dans le cas où le phénomène semble représenté par la loi de MM. Engel et Moitessier ; il est permis de se demander si, dans les cas que je n'ai pas examinés, la loi admise par ces savants comme résumant leurs observations n'est pas le résultat d'une compensation de ce genre.

La mesure des tensions ne suffira pas à elle seule, dans

des expériences de ce genre, pour permettre d'affirmer un résultat; l'analyse devra toujours être tentée pour que les conclusions offrent la certitude désirable.

Cette étude de la vapeur du cyanhydrate d'ammoniaque ne m'a encore permis de rien conclure sur la constitution de cette vapeur. Le cyanure d'argent ammoniacal semble en effet se combiner au cyanhydrate, et cette combinaison résiste à une température de 100°. En tout cas, quelle que soit la réaction qui se produit, la loi proposée par M. Troost est en défaut : la constitution de la vapeur ne ressort pas immédiatement de la mesure des pressions; j'ai tenté la détermination des tensions du cyanhydrate d'ammoniaque en présence du chlorure de calcium ammoniacal $CaCl, 4AzH^3$. Mais, bien que certaines expériences soient d'accord avec l'hypothèse de la non-décomposition de la vapeur du cyanhydrate d'ammoniaque, je ne crois pas encore avoir le droit de conclure dans une question dont je reconnais toutes les difficultés, alors que je n'ai pas en particulier fait des analyses dont je reconnais la nécessité comme absolue.

Mais si je n'ai pas encore résolu la question, je crois du moins avoir montré les difficultés que l'on rencontre dans des recherches de ce genre, et avoir apporté un certain nombre de notions nouvelles qui étendent nos connaissances sur la question assez complexe du mélange des vapeurs.

TABLEAU I.

TEMPÉRATURE.	BAROMÈTRE.	TENSIONS de $AzH^3H^2S^2$ dans le vide.	A.			C.			E.			F.			G.		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
° 1,1	761	109	177	143,6	33,4	364	338,7	25,3	401	391,9	9,1	401	388,2	12,8	169	127,8	41,2
2,6	765	118	182	144,3	37,7	367	341,3	25,7	405	394,1	10,9	403	391,7	11,3	175	127,7	47,3
3,1	765	123	184	146,2	37,8	370	340,0	30,0	407	392,5	14,5	405	391,0	14,0	177	127,6	49,4
3,4	752	121	182	140,5	41,5	364	336,0	28,0	403	387,9	15,1	399	381,6	18,3	174	124,6	49,4
4,1	765	126	185	144,0	41,0	370	341,2	28,8	407	393,4	13,6	408	390,3	17,7	180	127,1	52,9
4,2	745	132	189	139,5	49,5	366	331,5	24,5	402	385,6	16,4	401	382,9	18,1	180	121,2	58,8
5,6	753	130	190	139,0	51,0	365	338,9	26,1	405	390,5	14,5	403	387,5	15,5	181	123,9	57,1
6,1	735	142	191	133,5	57,5	364	329,9	34,1	401	382,5	18,5	401	377,6	23,4	185	118,0	67,0
6,6	761	147	198	139,5	58,5	376	338,5	37,5	412	392,7	19,3	412	388,4	23,6	192	123,5	68,5
7,0	753	155	203	135,7	67,3	375	336,6	38,4	414	386,8	27,2	411	384,0	27,0	198	119,8	78,2
7,2	745	160	202	134,7	67,3	371	332,8	38,2	409	385,5	23,5	410	379,7	30,3	196	118,2	77,8
7,4	752	153	202	137,0	65,0	373	335,8	37,2	411	388,9	22,1	411	383,9	27,1	194	120,5	73,5
7,9	760	159	205	138,9	66,1	377	338,8	38,2	416	391,4	24,6	415	387,3	27,7	199	121,8	78,2
8,4	740	171	208	131,0	77,0	377	328,2	48,8	411	382,6	28,4	410	378,1	31,9	203	115,8	87,2
8,7	761	176	212	137,3	74,7	383	336,9	46,1	418	391,9	26,1	421	385,2	35,8	206	120,3	85,7
9.1	738	169	208	130,7	77,3	375	329,1	45,9	410	383,0	27,0	410	377,8	32,2	203	115,5	87,5
9,5	745	175	214	131,9	82,1	379	331,2	47,8	415	385,1	29,9	416	378,9	37,1	210	115,4	94,6
10,1	734	184	220	126,6	93,4	380	325,5	54,5	415	379,1	35,9	416	372,8	43,2	215	112,0	103,0
11,4	761	204	236	131,3	104,7	393	334,5	58,5	431	387,6	43,4	432	381,5	50,5	231	115,0	116,0
11,5	727	204	224	121,9	102,1	384	321,3	62,7	418	375,3	42,7	419	368,4	50,6	228	109,9	118,1
11,6	745	204	235	127,3	107,7	390	327,6	62,4	425	381,7	43,3	426	375,6	50,4	232	111,0	121,0
12,0	754	212	245	126,2	118,6	398	328,7	60,3	433	383,0	[illegible]	434	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

13,0	749	228	258	121,9	136,1	404	324,0	80,0	441	377,2	63,8	438	372,4	65,6	254	107,8	146,2
14,4	751	247	272	119,7	152,3	412	322,6	89,6	448	375,8	72,2	446	370,5	75,5	270	105,7	164,3
14,8	750	253	277	118,5	158,5	416	320,6	95,4	449	375,4	73,6	450	368,1	81,9	277	104,2	172,8
15,0	748,5	258,5	283	117,0	166,0	417,5	319,2	98,3	451,5	373,2	78,3	451,5	366,6	84,9	279,5	103,6	175,9
15,0	756	259	283	118,5	164,4	421	321,2	99,8	454	375,8	78,2	457	367,9	89,1	284	104,2	179,8
15,3	764	266	287	119,6	167,4	425	323,6	101,4	459	378,1	80,9	460	371,8	88,2	285	107,9	177,1
15,4	761	270	294	117,2	176,8	427	321,2	105,8	461	375,4	85,6	461	368,8	92,2	292	103,6	188,4
16,0	756,3	279,3	297,3	116,6	180,7	428,3	318,8	109,5	461,3	373,5	87,8	463,3	365,5	97,8	296,3	102,2	194,1
16,1	750	277	298	114,2	183,8	427	316,5	110,5	461	370,7	90,3	461	363,3	97,7	295	101,4	193,6
16,4	749	282	302	113,3	188,7	430	314,9	115,1	463	369,1	93,9	463	362,0	101,0	302	100,1	201,9
17,2	752	297	315	111,6	203,4	438	313,2	124,8	471	367,5	103,5	472	359,5	112,5	314	98,9	215,1
17,3	753	300	317	111,2	205,8	441	312,5	128,5	473	366,0	107,0	472	360,2	111,8	318	98,5	219,5
18,0	762	322	339	109,5	229,5	454	312,3	141,7	487	366,1	120,9	485	361,6	123,4	334	100,1	234,0
18,7	752	331	345	107,3	237,7	457	306,2	150,8	488	360,2	127,8	488	352,6	135,4	345	94,5	250,5
19,3	753	349	356	104,9	251,1	464	304,1	159,9	496	357,7	138,3	497	348,9	148,1	355	93,4	261,6
20,7	761	386	392	103,0	289,0	490	297,8	192,2	522	350,4	171,6	523	341,3	181,7	393	89,6	303,4
21,8	751	404	409	97,0	312,0	500	290,3	209,7	531	342,7	188,3	531	333,8	197,2	411	86,3	324,7
22,0	751	410	415	96,1	318,9	504	289,0	215,0	533	342,0	191,0	534	332,7	201,3	414	86,0	328,0
22,3	750	421	425	95,4	329,6	512	285,9	226,1	540	334,3	205,7	541	329,7	211,3	425	84,6	340,4
23,1	754	450	451	93,2	357,8	529	281,6	247,4	561	332,3	228,7	566	320,6	235,4	451	82,3	368,7
23,5	754	461	460	90,8	369,2	534	280,4	253,6	569	333,5	235,5	569	319,5	249,5	461	82,4	377,6
24,0	756	469	469	90,2	378,8	542	278,4	263,6	573	329,7	244,0	571	320,3	250,7	473	80,4	392,6
25,1	753	501	503	86,1	416,9	563	270,9	292,1	596	319,7	276,3	595	310,0	285,0	504	77,2	426,8

1. Tension totale, somme de la pression du gaz en excès et du sulfhydrate.
2. Tension du gaz HS ou AzH^3 mis en excès.
3. Tension du bisulfhydrate en présence de l'excès de gaz indiqué dans la colonne 2.

Tableau II.

TEMPÉRATURE.	A.		C.		E.		F.		G.	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
°										
1,1	16,7	18,0	12,6	7,5	4,6	7,5	6,4	7,5	20,6	20,0
2,6	18,8	20,8	12,8	9,8	5,5	8,5	5,7	8,5	23,6	23,1
3,1	18,9	22,5	15,0	10,8	7,3	9,4	7,0	9,5	24,7	24,5
3,4	20,8	22,4	14,0	10,2	7,6	9,2	9,2	9,4	24,7	24,4
4,1	20,5	24,1	14,4	11,2	6,8	9,9	8,9	9,9	26,5	25,8
4,2	24,8	26,3	12,3	12,7	8,2	11,0	9,1	11,1	29,4	29,0
5,6	25,5	25,7	13,1	12,1	7,3	10,5	7,8	10,6	28,5	27,8
6,1	28,8	31,1	17,1	14,6	9,3	12,9	11,8	13,0	34,3	32,0
6,6	29,3	31,6	18,7	15,3	9,6	13,3	11,8	13,4	34,2	34,2
7,0	33,6	35,2	19,2	16,9	13,6	15,0	13,5	15,1	39,1	38,0
7,2	33,7	38,0	19,1	18,2	11,8	16,1	15,2	16,2	38,8	40,8
7,4	32,5	34,2	18,6	16,8	11,1	14,5	13,6	14,7	36,7	37,1
7,9	33,1	36,1	19,1	17,7	12,3	15,5	13,8	15,7	39,1	39,2
8,4	38,5	42,2	24,4	20,7	14,2	18,4	15,9	18,6	43,6	45,9
8,7	37,3	42,9	23,1	21,6	13,1	13,9	17,9	19,2	42,8	41,4
9,1	38,6	41,2	22,9	20,4	13,5	17,8	16,1	18,0	43,7	44,6
9,5	41,1	44,3	23,9	21,6	15,0	19,1	18,6	19,3	47,3	47,1
10,1	46,7	48,8	27,3	24,2	18,0	21,0	21,6	21,4	51,5	51,7
11,4	52,4	56,5	29,3	28,5	21,7	25,4	25,3	25,5	58,0	60,0
11,5	51,1	57,8	31,4	29,5	21,4	26,2	25,3	26,4	59,1	61,6
11,6	53,9	56,6	31,2	29,0	21,7	25,8	25,2	26,0	60,5	61,0
12,0	59,3	60,6	34,7	30,9	25,0	27,5	28,7	27,7	64,8	63,8

12,5	65,5	63,5	38,7	32,9	28,7	29,3	31,3	29,5	72,3	67,9
13,0	68,1	68,4	40,0	35,7	31,9	31,8	32,8	32,1	73,1	71,8
14,4	76,2	77,8	44,8	41,5	36,1	37,0	37,8	37,4	82,2	81,1
14,8	79,3	80,9	47,7	43,5	36,8	38,8	41,0	39,1	86,4	84,0
15,0	83,0	83,4	49,1	45,9	39,2	40,4	42,4	38,7	87,9	87,5
15,0	82,2	82,9	49,9	45,7	39,1	40,3	44,5	41,0	89,9	87,5
15,3	83,7	86,0	50,7	47,6	40,5	42,1	44,1	42,7	88,5	89,5
15,4	83,4	88,5	52,9	49,2	42,8	43,5	46,1	44,1	94,2	92,8
16,0	90,4	94,3	54,8	52,2	43,9	46,8	48,9	47,1	97,1	97,7
16,1	91,9	92,7	55,2	52,1	45,1	46,0	48,8	46,4	96,8	96,7
16,4	94,3	95,3	57,5	53,9	46,9	47,7	50,5	48,4	100,9	99,5
17,2	101,7	102,8	62,4	59,2	51,7	52,5	56,2	53,4	107,5	107,1
17,3	102,9	104,4	64,2	60,3	53,5	53,6	55,9	54,3	109,7	108,6
18,0	114,8	115,5	70,9	67,6	60,5	60,7	61,7	61,2	117,0	119,7
18,7	118,8	120,3	75,4	72,3	63,9	64,5	67,7	65,5	125,2	124,3
19,3	125,6	130,4	79,9	79,4	69,1	71,0	74,0	72,2	130,8	133,9
20,7	145,5	148,1	91,1	94,8	85,8	85,4	90,8	86,9	151,7	153,3
21,8	156,0	159,2	104,8	103,5	94,1	93,5	98,6	95,1	162,3	162,8
22,0	159,5	164,4	107,5	106,0	95,5	96,1	100,7	97,0	164,0	168,2
22,3	164,8	168,1	113,1	111,5	102,8	101,6	105,6	102,5	170,2	1 2,4
23,1	178,9	185,6	123,7	124,9	114,4	113,3	117,7	115,5	184,4	189,9
23,5	184,6	193,0	126,8	130,8	117,8	117,7	124,8	119,6	189,8	195,9
24,0	189,4	196,5	131,8	134,1	122,0	121,7	125,4	123,3	196,0	198,9
25,1	208,5	213,1	146,1	150,5	138,1	137,1	142,5	138,7	213,4	216,0

Les lettres A, C, E, F, G correspondent à celles du Tableau I.

1. Tensions obtenues par l'expérience.

2. Tensions fournies par le calcul de la formule $\frac{P^2}{4} = (h+x)x$.

SUR LES ACIDES BOROTUNGSTIQUES;

Par M. D. KLEIN.

Nous allons décrire, dans le présent Mémoire, deux nouveaux acides minéraux dérivés de l'acide tungstique.

La notion d'acide minéral complexe, formé par l'union de deux radicaux acides et d'eau de combinaison, apparaît pour la première fois dans l'histoire de la science avec Auguste Laurent.

Laurent a décrit, dans un Mémoire inséré aux *Comptes rendus,* deux acides de composition très complexe qu'il nomme *acide ferritungstique* et *acide ferrimanganitungstique* ([1]).

Il les obtenait en attaquant le wolfram par un mélange, à parties égales, de carbonates et d'azotates alcalins, et reprenant la masse par l'eau, évaporant ensuite la solution et l'additionnant d'acide chlorhydrique : les sels alcalins de ces acides restaient dans l'eau mère et cristallisaient par concentration.

Il n'indique aucune des méthodes d'analyse qu'il a suivies, ne donne aucun détail sur la composition des matières premières employées; aussi est-il probable qu'il a eu entre les mains des silicotungstates impurs; la présence constante de la silice dans le wolfram rend cette supposition très vraisemblable.

M. de Marignac a repris cet ordre d'idées, et aujourd'hui on connaît un certain nombre d'acides minéraux complexes dérivés de l'acide tungstique.

([1]) *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 692.

Il ne nous paraît pas qu'on ait signalé des acides minéraux complexes, où l'acide borique entre comme molécule constituante : c'est cette lacune que nous avons résolu de combler.

Nous nous sommes servi, comme matière première, de tungstate neutre de sodium que certaines usines de produits chimiques livrent à peu près pur : comme impuretés, il ne contient en proportion notable que du carbonate de sodium (2 à 3 pour 100) et, rarement, une trace d'hyposulfite de sodium.

Pour plus de sécurité, nous l'avons purifié par cristallisations méthodiques, et, pour certaines séries de préparations, nous l'avons transformé en paratungstate par l'addition d'acide chlorhydrique pur.

Le paratungstate obtenu a été purifié par cristallisation, et transformé ensuite en tungstate neutre par l'addition de soude pure.

Nous avons employé le tungstate commercial, sans purification préalable, pour la préparation de certaines solutions denses, que nous décrivons plus loin, et qui sont entrées dans la pratique courante des laboratoires de Minéralogie.

Pour l'acide borique, nous avons employé de l'acide pur du commerce, dont nous avons vérifié le degré de pureté et que nous avons soumis à plusieurs cristallisations, et, pour la préparation des solutions dont nous venons de parler, de l'acide borique ordinaire.

L'analyse des borotungstates est très difficile : une analyse irréprochable ne peut même pas être tentée, par suite de l'impossibilité où l'on se trouve de doser l'anhydride borique.

Malgré tous nos efforts, nous n'avons pu trouver un procédé de dosage direct satisfaisant pour ce dernier acide, non plus qu'une méthode de séparation rigoureuse

permettant de le séparer de l'acide tungstique auquel il est combiné, et de le doser après séparation.

Nous en avons été réduit à le déterminer par différence, après départ, par l'acide fluorhydrique.

Pour doser l'acide tungstique, nous avons mis à profit l'insolubilité à peu près absolue des borotungstates mercureux : ces sels sont insolubles dans l'eau et presque insolubles dans une solution azotique; ils sont complètement insolubles dans une solution d'azotate mercureux.

Nous avons précipité l'acide à l'état de sel mercureux, en ajoutant à la solution bouillante du borotungstate à analyser de l'azotate mercureux : le précipité a été rassemblé par l'ébullition et recueilli sur un filtre. Par la calcination, on chasse le mercure et une partie de l'acide borique; en traitant plusieurs fois le mélange d'anhydride tungstique et d'anhydride borique restant par l'acide fluorhydrique, soit qu'on emploie l'acide fluorhydrique concentré et pur, soit qu'on se serve de l'appareil de Laurent, il reste de l'anhydride tungstique que l'on pèse. La liqueur qui a traversé le filtre renferme le mercure et les bases; il ne reste plus qu'à effectuer les séparations par les plus simples des méthodes connues.

Pour les sels de plomb, d'argent, de mercure, de cobalt, de nickel, ces métaux ont été l'objet d'un dosage séparé.

Il reste à doser l'eau et l'acide borique.

Tous les borotungstates étant décomposés et devenant insolubles par la calcination, il faut en consacrer deux parties bien identiques, l'une à l'analyse que nous venons de décrire, l'autre au dosage de l'eau totale. Nous avons déterminé successivement celle qui est chassée par une simple dessiccation à l'étuve Schlœsing, à la température de 160°, et la perte totale par calcination : dans cette

calcination il y a peut-être perte en acide borique, certains borotungstates donnant, au chalumeau, la coloration très atténuée de l'acide borique. On réduit cette perte au minimum en effectuant la calcination un peu au-dessus du rouge sombre. Pour quelques analyses, nous indiquons le résultat de la dessiccation à 100°.

Le résidu du dosage de l'eau totale peut servir à contrôler le résultat général de l'analyse d'une manière bien simple et déjà appliquée par M. de Marignac aux silicotungstates, en déterminant la quantité d'anhydride carbonique qu'il chasse, quand on le fond avec un poids déterminé de carbonate de sodium ou de potassium : 1^{mol} d'anhydride tungstique expulse 1^{mol} d'anhydride carbonique, 1^{mol} d'anhydride borique détermine le départ de $1^{mol},5$ environ d'anhydride carbonique, quand on fond avec du carbonate de sodium, et le départ d'à peu près 2^{mol} du même gaz, quand la fusion s'opère en présence du carbonate de potassium. La perte en acide carbonique due à la présence de l'anhydride borique varie un peu avec la durée du chauffage et la température de l'expérience : aussi cette vérification n'est-elle qu'approximative ; cependant, dans bien des cas, elle nous a donné de précieuses indications.

Comme la proportion d'anhydride borique est très faible, les causes d'erreur que nous signalons n'ont que très peu d'importance.

BOROQUATUORDÉCITUNGSTATES.

En faisant dissoudre dans l'eau une partie de tungstate neutre de sodium, ajoutant une partie et demie d'acide borique cristallisé et portant à l'ébullition pendant une heure, on voit l'acide borique se dissoudre entièrement sans qu'il se sépare d'hydrate tungstique. La liqueur, traitée par l'acide chlorhydrique, reste limpide ; il ne se

produit aucun précipité, si ce n'est un dépôt cristallin d'acide borique ([1]).

Par refroidissement, il se dépose des polyborates sodiques ; le borax domine dans ce mélange, et il reste une eau mère très dense, qui souvent est légèrement colorée en violet par un commencement de réduction : on la sépare en essorant à la trompe les cristaux de polyborate de sodium, et les lavant avec une petite quantité d'eau.

Par concentration à chaud et cristallisations successives, on finit par obtenir une eau mère tellement dense que le quartz nage à la surface. Le liquide est alors sursaturé ; par repos dans un endroit frais, il se prend en une sorte de bouillie : si on l'évapore à siccité et qu'on reprenne la masse par l'eau, on obtient une solution qu'on peut concentrer jusqu'à atteindre la densité 2,65 à 2,70 (la solution sursaturée ayant pour densité 3, environ), mais qu'on ne peut concentrer au delà. Il semble y avoir des phénomènes dans le genre de ceux que M. de Marignac a signalés pour les paratungstates.

Cette solution ne nous a fourni, par concentration, soit à chaud, soit dans le vide, aucun produit présentant assez de garanties de pureté pour pouvoir être analysé; de quelque façon que l'on opère, on obtient une sorte de magma poisseux, très dense, ayant tout à fait la consistance d'un mastic et qu'on ne peut filtrer à la trompe.

Par la concentration à chaud, la teinte violacée que nous signalons plus haut disparaît, et l'on obtient un liquide jaunâtre, très dense, et qui, par cela même qu'il est très dense, est très réfringent, mais doué d'un pouvoir dispersif assez faible.

Si à ce liquide au maximum de concentration on ajoute

([1]) On obtient les mêmes produits en partant du paratungstate de sodium additionné des trois quarts de son poids d'acide borique.

un grand excès d'acide chlorhydrique, en ayant bien soin d'opérer à froid, on n'observe aucun dépôt d'hydrate tungstique, et au bout de quelques instants, quelquefois même immédiatement, il se dépose une poudre cristalline, qu'au premier abord nous nous étions imaginé être formée pour la plus grande partie d'acide borique et à laquelle nous n'avions pas fait attention.

En redissolvant ce dépôt dans l'eau et évaporant la solution dans le vide, on obtient une abondante cristallisation de magnifiques prismes hexagonaux, bipyramidés, qui sont encore fort imprégnés d'acide chlorhydrique et d'impuretés diverses ; on les purifie par cristallisations successives dans le vide sec. Leur composition est celle d'un boroquatuordécitungstate disodique ; nous les avions d'abord décrits comme étant un boroduodécitungstate disodique.

Ce sel nous a servi à préparer les autres sels du même genre, que, par abréviation, nous appellerons *borotungstates*.

Tous les borotungstates que nous avons pu préparer sont solubles dans l'eau, à l'exception du sel mercureux, qui est à peu près complètement insoluble, et du sel argentique, qui est très peu soluble.

Ils cristallisent assez bien par l'évaporation de leurs solutions, ou par concentration et refroidissement, à l'exception du sel de baryum, qui donne une masse formée de cristaux enchevêtrés que l'eau froide paraît altérer.

Les borotungstates n'éprouvent aucune modification par l'action des acides à froid.

Si l'on additionne une solution de borotungstate bisodique de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, à froid il ne se produit rien ; mais si l'on porte à l'ébullition pendant quelques minutes, il se forme un précipité jaune, volumineux, d'hydrate tungstique, et il reste en dissolution un tungstoborate,

Les alcalis et les carbonates alcalins paraissent aussi les décomposer : en ajoutant à une solution de borotungstate tripotassique la quantité d'hydrate ou de carbonate de potassium strictement suffisante pour former un borotungstate quadripotassique, il se précipite du paratungstate de potassium, et il reste en solution du borotungstate du même métal.

En présence du zinc et de l'acide chlorhydrique, les borotungstates donnent la coloration bleue de l'acide tungstique ordinaire.

Acide borotungstique.

Nous n'avons pu réussir à préparer l'acide borotungstique. Quand on verse une solution d'azotate mercureux dans une solution de borotungstate disodique, il se forme un précipité blanc, très dense, se rassemblant très mal à froid. On arrive assez bien à le rassembler en maintenant le liquide à une douce chaleur pendant plusieurs jours. Il faut bien se garder de porter à l'ébullition : la petite quantité d'acide nitrique mise en liberté par la double décomposition agirait sur le précipité pour mettre en liberté de l'hydrate tungstique.

Le précipité, soigneusement lavé par décantation, a été traité par l'acide chlorhydrique (procédé déjà appliqué par M. de Marignac pour la préparation des acides silicotungstiques). Comme dans les expériences de M. de Marignac, on voit très bien le moment où l'on a ajouté la quantité d'acide suffisante pour décomposer le sel mercureux : la liqueur, très louche, s'éclaircit tout à coup. En opérant ainsi, on est certain de n'ajouter qu'un très petit excès d'acide chlorhydrique.

Le liquide, séparé par filtration du chlorure mercureux, a été traité par l'hydrogène sulfuré, pour précipiter une trace de mercure qu'il renferme encore : sous l'action

de l'acide sulfhydrique, il se forme un précipité jaune, qui noircit tout à coup : on arrête alors l'action de l'acide sulfhydrique. On a ainsi un liquide qui, quelquefois, est très légèrement coloré en violet par un commencement de réduction : ce liquide ne peut être concentré par l'action de la chaleur.

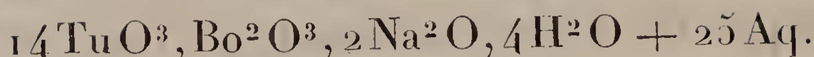
Qu'il contienne une trace d'acide chlorhydrique en excès, ou qu'il n'en contienne pas, il se décompose, quand on le chauffe, et donne un précipité d'hydrate tungstique.

La séparation de l'excès d'hydrate tungstique est complète par l'évaporation à siccité : en reprenant par l'eau, ce liquide dissout de l'acide tungstoborique, qui, par l'action de l'acide chlorhydrique et du zinc, donne les réactions particulières aux métatungstates (coloration marron, etc.).

Si l'on vient à évaporer dans le vide, il se dépose alors, quand la liqueur est assez concentrée, de l'hydrate tungstique; après ce dépôt, on observe la formation de prismes hexagonaux, tout à fait semblables au borotungstate disodique; enfin il reste une liqueur qui continue à abandonner par la concentration de l'hydrate tungstique et finit par se prendre en une masse poisseuse. Tout ceci indique que le produit en solution s'est décomposé; aussi n'avons-nous pas étudié le corps cristallisé que nous venons de signaler : il ne correspond probablement pas à l'acide borotungstique.

Nous avons répété plusieurs fois cette série d'opérations, et nous avons toujours obtenu les mêmes résultats. Peut-être avons-nous à notre insu omis quelque précaution indispensable à leur réussite.

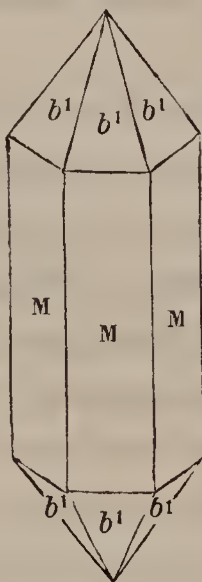
Borotungstate disodique.



$$14TuO^3, Bo^2O^3, 2Na^2O, 4H^2O + 25Aq.$$

Ce sel se présente sous forme de prismes hexagonaux bipyramidés, très éclatants. Il cristallise avec une remarquable facilité, soit par simple refroidissement de sa solution saturée à chaud, soit par évaporation à l'air libre ou dans le vide à la température ordinaire. Sa solution saturée est très dense et presque sirupeuse. De quelque manière qu'ait lieu la cristallisation, on obtient toujours les mêmes cristaux hexagonaux, du système rhomboédrique (*fig.* 1). Leur détermination est très facile; cependant, sans être efflorescent, le sel paraît subir une modification au contact des doigts : il se fissure et devient fragile.

Fig. 1.



	Calculé.	Observé.
M — M	120°	120°
M ‿ M	60	60
$b^1 — b^1$	»	137.37′
$b^1 ‿ b^1$	»	»
b^1 : M	»	136.45
$b^1 \wedge b^1$	»	93.70

	Matière.	TuO^3.	Aq à 160°-165°.	Na^2SO^4.	Na^2O.
1.	2,893.....	2,3675	0,3431	0,2015	0,0878
2.	2,3608....	»	»	0,2356	0,1027
3.	2,727.....	2,265	0,326	0,171	0,0747
4.	2,040.....	»	0,244	0,150	»
5.	1,198.....	0,990	»	0,091	0,0397

Calcination au rouge et perte en CO^2 :

	Matière.	Aq à 160°-165°.	H^2O au rouge.	CO^2.
1.	2,9844.......	0,3514	0,058	0,4465
4.	1,8352.......	0,2122	0,040	0,283
5.	3,000........	0,3551	0,0444	»

Observations. — Les mêmes numéros d'ordre indiquent les nombres correspondant à une même analyse.

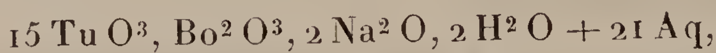
Le sel se boursoufle par une forte dessiccation à 160°. La matière, comme en général tous les sels sodiques des acides tungstoborique et borotungstique, a une forte tendance à verdir par la calcination et sous les moindres influences réductrices : cela nous a obligé à répéter plusieurs déterminations de perte d'eau au rouge; H^2O indique toujours, au tableau d'analyse, l'eau chassée au rouge, Aq l'eau chassée à 100°-165°. Cette notation n'implique, bien entendu, aucune hypothèse sur l'eau de constitution et l'eau de cristallisation.

Les analyses 1 et 2 ont été faites par un procédé que nous avons appliqué quelquefois aux tungstoborates alcalins, et qui nous a donné d'assez bons résultats : il consiste à dissoudre la matière dans l'eau additionnée d'acide sulfurique et à la soumettre, dans l'appareil de Laurent, à l'action de l'acide fluorhydrique, à évaporer ensuite à siccité et à séparer l'acide tungstique des sulfates alcalins par dissolution dans l'eau, après une légère calcination à une température un peu inférieure au rouge sombre (procédé Margueritte).

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.	4.	5.
14 Tu O^3....	3248	81,99	81,83	»	83,05	»	82,62
2 Na^2O.....	124	3,12	3,03	3,20	2,74	3,20	3,32
4 H^2O......	72	1,81	1,98	»	»	2,18	1,48
25 Aq.......	450	11,34	11,85	»	11,94	11,96	11,56
Bo^2O^3......	70	1,74	1,31	»	»	»	1,02
Total.....	3964	100,00	100,00	»	»	»	100,00
14 CO^2......	616	15,54	14,96	»	»	»	15,42

Chauffé fortement à la flamme du chalumeau, le sel donne une très faible coloration verte, due à la présence de l'acide borique. Cette teinte verte devient très intense si l'on chauffe le sel après l'avoir imprégné d'acide sulfurique. La perte par calcination doit comprendre une très petite perte d'acide borique par volatilité, d'où un nombre un peu trop fort pour l'eau chassée au rouge, et un peu trop faible pour l'acide borique.

Comme tous les borotungstates et tungstoborates, ce sel est décomposé au rouge, et transformé en un mélange d'anhydride tungstique et de divers borates et tungstates. Les analyses que nous venons d'exposer n'ont pas suffi pour fixer nos idées sur la composition de ce sel : elles conduisent à adopter tout aussi bien la formule proposée que les formules


$$15\,TuO^3,\ Bo^2O^3,\ 2\,Na^2O,\ 2\,H^2O + 21\,Aq,$$


$$12\,TuO^3,\ Bo^2O^3,\ 2\,Na^2O,\ 2\,H^2O + 27\,Aq.$$

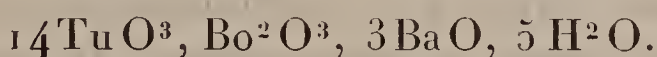
On a en effet :

12 Tu O^3...........	83,07	15 Tu O^3..........	82,93
2 Na^2O............	3,65	2 Na^2O............	2,95
2 H^2O.............	1,05	2 H^2O...........	0,86
21 Aq..............	11,18	27 Aq..............	11,58
Bo^2O^3.............	2,05	Bo^2O^3.............	1,68
Total.........	100,00	Total.........	100,00
12 CO^2....	15,55	15 CO^2.....	15,86

Il ne suffit pas d'analyser un des sels ayant une composition aussi compliquée pour avoir des données sur sa constitution : il est de toute nécessité d'envisager l'ensemble des sels du même genre, les nombres qui correspondent à des expressions très différentes étant très voisins, et nos moyens d'analyse laissant fort à désirer.

Pour résoudre la question, il nous a fallu préparer la série de sels de l'acide borotungstique.

Borotungstate tribarytique



$$14TuO^3, Bo^2O^3, 3BaO, 5H^2O.$$

Quand on additionne une solution chaude et saturée de borotungstate disodique de chlorure de baryum en excès, dissous dans la plus petite quantité d'eau bouillante possible, il se dégage de l'acide chlorhydrique, dont on perçoit nettement l'odeur : il importe de ne pas porter à l'ébullition, car l'acide mis en liberté dans la réaction suffirait à décomposer le borotungstate de baryum : il y aurait dépôt d'hydrate tungstique. Par refroidissement, il se dépose un sel en masses blanches, spongieuses. On le purifie par dissolution dans la plus petite quantité d'eau tiède possible, cristallisation par refroidissement et compression de la masse obtenue entre des feuilles de papier buvard. Il importe, dans cette préparation, d'observer un ensemble de précautions des plus rigoureuses. Purifié même par plusieurs cristallisations, le borotungstate tribarytique retient une trace d'acide chlorhydrique, et si, par mégarde, on porte à l'ébullition, il y a décomposition partielle et dépôt d'hydrate tungstique, avec formation de la proportion correspondante de tungstoborate de baryum. Il faut éviter de le faire cristalliser un trop grand nombre de fois dans l'eau pure : le sel déposé s'enrichit en baryte, et finalement il reste un produit visqueux, qui par dessiccation se prend en une masse compacte et brillante : il s'est probablement séparé de l'acide métatungstique ou un acide borotung-

stique, et formé un sel basique. Il est prudent d'ajouter à la solution tiède quelques gouttes d'acide chlorhydrique, qui favorisent le dépôt par refroidissement et paraissent empêcher la décomposition de la matière. La proportion d'eau que renferme ce sel est excessivement variable, suivant la durée de l'exposition à l'air ou dans le vide sec : il semble qu'on ait là un sel efflorescent et mal cristallisé.

Dans toutes ces analyses, la baryte a été dosée à part : la solution du sel, additionnée d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, a été portée à l'ébullition et, après refroidissement, traitée par l'ammoniaque pour dissoudre l'hydrate tungstique qui s'était déposé. Le dosage du sulfate de baryum a été terminé par les procédés ordinaires et sa pureté constatée.

	Matière.	TuO^3.	BaO^4S.	TuO^3 (¹).
1.	2,307	»	0,202	»
	1,778	1,483	»	»
2.	2,636	»	0,265	»
	1,948	2,0216	»	»
3.	1,656	1,398 (tot.)	»	0,245
	»	»	»	»

CO^2 et perte par calcination :

	Matière.	H^2O.	CO^2.
1.	2,213.........	0,057	0,317
3.	1,761.........	0,037	0,263

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.
$14 TuO^3$......	3248	84,01	83,40	84,30	84,41(²)
$3 BaO$	458	11,85	11,78	12,19	»
$5 H^2O$	90	2,33	2,53	2,10	»
Bo^2O^3	70	1,81	2,29	1,41	»
Total......	3866	10,000	100,00	100,00	»
$13 CO^2$	572	14,79	14,70	15,25	»

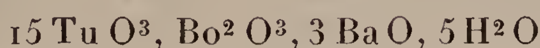
(¹) Mis en liberté par l'évaporation à siccité avec HCl.

(²) Dont 14,79 séparés par HCl.

Comme il est excessivement difficile de purifier le sel par cristallisation, nous y avons toujours trouvé des traces de soude (0,3 à 0,6 pour 100).

Il semble s'imprégner énergiquement de l'eau mère dans laquelle il s'est formé.

La formule



$$15\,TuO^3,\ Bo^2O^3,\ 3\,BaO,\ 5\,H^2O$$

exige :

TuO^3	84,93
BaO	11,18
H^2O	2,19
Bo^2O^3..........	1,79
Total........	100,00

Borotungstate tripotassique



$$14\,TuO^3,\ Bo^2O^3,\ 3K^2O,\ H^2O + 22\,Aq.$$

Il a été obtenu en décomposant le précédent par le sulfate de potassium. Il se présente sous forme de fines aiguilles indéterminables. Au microscope, on voit que ces aiguilles sont des prismes à six pans, surmontés d'une pyramide assez obtuse. L'examen des caractères optiques montre que ces prismes appartiennent à un système droit; ils polarisent très vivement la lumière.

Matière.	TuO^3.	K^2SO^4.	K^2O.	Aq à 160°-165°.
1. 1,491	1,205	0,194	0,1059	0,135
2. 1,847	1,495	0,253	0,137	0,173

Perte par calcination et CO^2 chassé :

Matière.	Aq à 165°.	H^2O.	CO^2.
1. 1,227	0,115	0,004	0,175
2. 2,226	0,202	0,009	0,314

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	Trouvé. 2.
$14\,TuO^3$	3248	80,90	80,81	80,94
$3\,K^2O$	282	7,02	7,17	7,42
22 Aq	396	9,90	9,05	9,36
H^2O	18	0,44	0,44	0,30
Bo^2O^3	70	1,74	2,53	1,98
Total	4014	100,00	100,00	100,00
$13\,CO^2$	572	14,31	14,16	14,24

Borotungstate triargentique



$$14\,TuO^3, Bo^2O^3, 3Ag^2O, 7H^2O + Aq.$$

Obtenu en traitant une solution de sel barytique par le sulfate d'argent : c'est une poudre d'un blanc jaunâtre, presque insoluble à froid, très peu soluble à chaud, adhérant très fortement aux parois des capsules. Ce sel est absolument sans action sur la lumière polarisée, et, quels qu'aient été les grossissements dont nous nous sommes servi, nous n'avons pu discerner aucun cristal au microscope ; il est donc probablement amorphe.

C'est un composé assez instable : nous n'avons pu le calciner sans le décomposer en partie ; malgré toutes les précautions que nous avons prises, nous avons toujours observé un commencement de décomposition : il y avait formation d'argent métallique, ce que décelait le noircissement de la matière.

Une calcination à trop basse température ne chassait pas l'eau de combinaison ; bref, pour la détermination de cette eau de combinaison, nous n'avons jamais obtenu un nombre constant : aussi ne donnons-nous la formule du sel que comme indication, et à titre de simple hypothèse.

Pour l'analyse, nous avons précipité l'argent par l'acide chlorhydrique et dosé le métal à l'état de chlorure.

Sur un deuxième échantillon nous avons dosé l'acide tungstique par la méthode générale que nous avons décrite précédemment :

Matière.	Ag Cl.	Ag^2O.	TuO^3.	Aq à 160°.
1,201..........	0,238	0,192	»	0,005
1,011..........	»	»	0,779	»

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
$14TuO^3$..........	3248	78,10	78,47
$3Ag^2O$...........	696	16,74	16,02
$7H^2O + Aq$......	144	3,47	0,43
Bo^2O^3..........	70	1,69	»
Total.........	4158	100,00	»

Le sel soumis à l'analyse avait préalablement été desséché à 100°, pour le débarrasser de l'eau hygrométrique ou de l'eau d'interposition qu'il pouvait contenir. Nous n'avons pas tenu compte de cette eau au Tableau d'analyse.

Nous avons été conduit à rapporter au genre borotungstate deux sels doubles, qui, d'après toutes leurs réactions générales et d'après leur mode de préparation, paraissent dériver du même acide.

Borotungstate sodicotribarytique



$14TuO^3, Bo^2O^3(3\frac{1}{2}BaO, 1\frac{1}{2}Na^2O), 5H^2O + 29Aq.$

Quand on ajoute une solution chaude de chlorure de baryum à la solution dense dont on extrait le borotungstate disodique, solution que, pour abréger, nous appellerons *solution de borotungstate basique*, liqueur préalablement portée à l'ébullition et qu'on filtre pour séparer le dépôt pulvérulent qui se forme, la solution abandonne

par refroidissement de petits cristaux octaédriques, peu solubles à froid, plus solubles à chaud, que l'acide chlorhydrique bouillant décompose avec production d'un abondant dépôt d'hydrate tungstique. Nous n'en avons jamais pu obtenir de mesurables, les plus volumineux ayant au plus $\frac{1}{4}$ de millimètre de diamètre.

	Matière.	TuO^3.	$BaO\,SO^3$.	BaO.	Na^2SO^3.	Na^2O.	Aq à 165°.
1.	1,196..	0,8500	0,211	0,1386	0,065	0,0284	0,139
2.	1,5188.	1,0530	0,273	0,179	»	»	0,175
3.	1,200..	»	0,207	0,1358	»	»	0,143

CO^2 et H^2O :

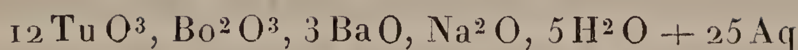
	Matière.	Aq.	Chassé à 180°.	H^2O	CO^2.
1.	2,416........	»	»	»	0,249
2.	1,200........	»	0,143	0 025	0,139

d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.
$14\,TuO^3$.......	3248	71,01	71,07	70,90	»
$3\frac{1}{2}BaO$........	536	11,65	11,58	11,63	11,25
$1\frac{1}{2}Na^2O$.......	96	2,03	2,38	»	»
$6\,H^2O$.........	108	2,36	2,08	»	»
29 Aq..........	522	11,41	11,45	11,79	11,09
Bo^2O^3.........	70	1,54	1,44	»	»
Total......	4580	100,00	100,00	»	»
$11\,CO^2$.........	484	11,20	11,58	»	»

La composition d'un sel double, présentant des rapports aussi compliqués, n'offre rien d'impossible : M. de Marignac a obtenu des paratungstates doubles, présentant des rapports fractionnaires encore moins simples entre les bases. Cependant, encore ici, l'analyse d'un sel isolé ne donne aucune indication pour la constitution du produit analysé.

La formule



$$12\,TuO^3,\ Bo^2O^3,\ 3\,BaO,\ Na^2O,\ 5\,H^2O + 25\,Aq$$

est satisfaite presque par les mêmes nombres; elle demanderait :

TuO^3	71,13
BaO	11,65
Na^2O	1,63
H^2O	2,29
Aq	11,37
Bo^2O^3	1,93
	100,00

La formule que nous adoptons est, en quelque sorte, démontrée par l'existence du sel double sodicostrontianique que nous allons décrire.

Borotungstate sodicostrontianique,



$$14\,TuO^3,\ Bo^2O^3(3\tfrac{1}{2}SrO,\ 1\tfrac{1}{2}Na^2O),\ 6\,H^2O + 29\,Aq.$$

Ce sel a été préparé comme le précédent; il se précipite au fond des vases sous forme d'un liquide oléagineux, très dense, qui, en vingt-quatre heures, se prend en une masse cristalline. Il faut avoir soin d'employer des solutions bouillantes et aussi concentrées que possible de borotungstate sodique basique et de chlorure de strontiane. L'eau froide paraît le décomposer; quand on le dissout dans l'eau bouillante pour le purifier par cristallisation, il reste un résidu insoluble, probablement un tungstate de strontium, et le liquide abandonne par refroidissement des croûtes cristallines du sel primitif.

L'eau mère renferme en solution un sel qui cristallise très facilement, sel que nous n'avons pas étudié.

Très rarement, le borotungstate sodicostrontianique se

sépare en cristaux isolés; ces cristaux ne sont jamais de dimensions assez notables pour pouvoir être mesurés.

Au microscope, ils présentent l'aspect de petits rhomboèdres, polarisant vivement la lumière.

	Matière.	TuO^4.	SrO^3S	SrO.	Na^2SO^4.	Na^2O.	Aq à 165°.
1.	1,6188.	1,802	0,235	0,1323	0,084	0,0367	0,1985
2.	2,0633.	»	0,3191	0,1798	»	»	0,2541

CO^2 et H^2O :

Matière.	H^2O.	CO^2.
1,8981.........	0,0476	»
2,416..........	»	0,249

en centièmes :

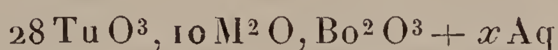
Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.
$14\,TuO^3$........	3248	73,78	72,97	»
$3\frac{1}{2}\,SrO$.........	362	8,22	8,21	8,72
$1\frac{1}{2}\,Na^2O$........	96	2,08	2,27	»
$6\,H^2O$..........	108	2,45	2,41	»
29 Aq..........	522	11,85	12,25	12,31
Bo^2O^3..........	70	1,62	1.89	»
	4406	100,00	100,00	»
$11\,CO^2$.........	484	10,91	10,35	»

La composition de ces deux sels doubles semble indiquer que la formule que nous proposons pour les borotungstates doive être doublée. Nous n'avons pas d'éléments suffisants pour trancher la question. Peut-être les deux sels doubles que nous venons de décrire sont-ils des combinaisons moléculaires.

Si l'on tient compte des difficultés que présentent ces analyses, on voit que la formule que nous proposons pour

les borotungstates est sinon certaine, du moins établie avec un certain degré de vraisemblance ; pour établir une formule exacte, il faudrait pouvoir doser l'acide borique par un procédé précis ; or, dans cet ordre de recherches, nous n'avons pas été plus heureux que nos prédécesseurs, parmi lesquels figurent des noms tels que Laurent.

Peut-être faudrait-il doubler la formule que nous proposons ; peut-être aussi (mais la supposition nous paraît hasardée et peu probable) faudrait-il écrire la formule générale de ces sels :



$$28\,TuO^3, 10\,M^2O, Bo^2O^3 + x\,Aq$$

(M étant un radical monoatomique), mais cette hypothèse nous paraît inadmissible ; elle supposerait par nos analyses une perte moyenne de 1 pour 100, ce qui n'est certainement pas.

Nous avons vainement tenté de préparer d'autres borotungstates ; en ajoutant à la solution de borotungstate sodique incristallisable du chlorure de potassium, en liqueur bouillante et saturée, il se forme par refroidissement un abondant dépôt cristallin qui adhère fortement au fond des vases. Ce dépôt, redissous dans l'eau et soumis à des cristallisations fractionnées, ne nous a donné que deux produits : 1° du paratungstate de potassium ; 2° un sel aciculaire, en petits prismes hexagonaux, donnant avec l'acide chlorhydrique et le zinc la réaction bleue des tungstates donnant au chalumeau, après addition d'acide sulfurique, la coloration verte caractéristique de l'acide borique et décomposable à l'ébullition par l'acide chlorhydrique, avec dépôt d'hydrate tungstique. C'est très probablement du borotungstate de potassium : il en a d'ailleurs les caractères extérieurs. Le borotungstate sodique en solution ou le dépôt cristallin obtenu a dû être décomposé ; la solution de borotungstate sodique incristallisable n'offre aucun des caractères des paratungstates ; quand on l'additionne à

froid d'un grand excès d'acide chlorhydrique, il n'y a pas trace de précipités analogues à ceux que donnent les paratungstates solubles en pareille circonstance.

Les borotungstates présentent, en outre, une réaction particulière que nous croyons devoir signaler; quand on porte à l'ébullition une solution d'un borotungstate, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, il ne se produit pas de trouble; mais si l'on vient à étendre d'eau froide, le précipité se forme brusquement.

En solution acide étendue, le dépôt d'hydrate tungstique se forme dès que la liqueur a été chauffée quelques instants.

Craignant de ne pas avoir purifié avec assez de soin le tungstate de sodium et l'acide borique qui nous servaient de matière première, et pensant que les sels soumis à l'analyse pouvaient renfermer un peu de silice, nous avons essayé de doser la silice dans les borotungstates, en appliquant la méthode de M. de Marignac (attaque au bisulfate de potassium, etc.). Nous n'avons obtenu que des résultats absolument négatifs; deux analyses conduites avec soin ne nous ont pas donné trace de silice.

TUNGSTOBORATES.

Le nouveau genre de sels que nous allons décrire est caractérisé par sa très grande stabilité : ils peuvent être évaporés à siccité en présence de l'acide chlorhydrique sans présenter trace de décomposition : le point de départ de la préparation de la plupart d'entre eux est le tungstoborate de baryum, dont nous allons exposer le mode de formation.

Si à la solution de borotungstate sodique incristallisable on ajoute un grand excès de chlorure de baryum (un tiers en poids du tungstate de sodium primitivement employé),

il se forme un abondant précipité pulvérulent. Ce précipité s'accroît pendant le refroidissement, il se rassemble facilement, et peut être essoré à la trompe. Il faut avoir soin d'opérer en liqueurs chaudes et de verser la solution bouillante de chlorure de baryum dans la solution bouillante de tungstate alcalin. On recueille le précipité pulvérulent, on le lave et on l'essore. On le délaye ensuite dans de l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique pur (1 partie d'acide chlorhydrique pur pour 3 parties de précipité humide, et 10 parties d'eau), on porte à l'ébullition et l'on évapore à siccité en chauffant au bain de sable pour éviter les soubresauts et les projections : il se sépare de l'hydrate tungstique (20 pour 100, à peu près du poids du précipité). On reprend dans la capsule même la masse desséchée par l'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir le liquide pendant une heure environ : on filtre, l'hydrate tungstique reste sur le filtre; et il passe une solution jaunâtre, qui, très souvent, du jour au lendemain, se colore en violet par suite d'un commencement de réduction dû à la matière même du filtre.

Par un refroidissement de vingt-quatre heures, ce liquide abandonne de gros cristaux octaédriques de tungstoborate de baryum : on peut les purifier très facilement en les redissolvant dans l'eau chaude; la solution chaude abandonne par refroidissement de gros octaèdres basés qui atteignent souvent d'énormes dimensions. Les trop gros cristaux emprisonnent de l'eau mère et sont loin d'être purs : il faut avoir soin de troubler la cristallisation, si l'on veut avoir de bons résultats ; en prenant cette précaution bien simple, on obtient, après deux cristallisations, un sel très pur, dont on peut se servir pour préparer l'acide tungstoborique et les divers tungstoborates.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'ACIDE TUNGSTOBORIQUE ET DE SES SELS.

Les tungstoborates sont en général bien cristallisés; ils sont tous très solubles, sauf le sel mercureux, qui est insoluble, et les sels d'argent et de thallium qui sont très peu solubles. A l'exception du tungstoborate de plomb et du tungstoborate de potassium, la solubilité des tungstoborates autres que ceux que nous venons d'énumérer est excessive.

Ils cristallisent presque tous en solution excessivement concentrée et très dense : aussi ces solutions présentent-elles une très faible tension de vapeur à la température ordinaire, et leur cristallisation par voie d'évaporation est-elle très lente.

Malgré leur excessive solubilité, la plupart de ces sels cristallisent très bien par refroidissement de leurs solutions saturées à chaud.

La présence de l'acide borique y est aisément décelée par la méthode de Balard (calcination en présence de l'acide sulfurique, dans le dard bleu de la lampe d'émailleur).

La solution d'acide tungstoborique constitue un réactif précieux, permettant de caractériser les alcaloïdes et les peptones et d'en déceler les moindres traces.

Les réactions signalées par M. Scheibler et par M. Lefort ne sont pas caractéristiques de l'acide métatungstique et de l'acide métalutéotungstique, pas plus que de l'acide phosphotungstique. L'acide tungstoborique donne lieu aux mêmes phénomènes, et il est presque certain pour nous que la plupart des acides minéraux complexes dérivés de l'acide tungstique, décrits ou à décrire, produisent des réactions analogues. Avec les sels de quinine, l'acide tungstoborique donne un précipité blanc, insoluble à froid

dans les acides, de même avec les sels de cinchonine : la réaction est d'une extrême sensibilité et permet de retrouver des traces de ces deux alcaloïdes.

Avec les sels de strychnine, il y a production d'un précipité blanc, légèrement jaunâtre, insoluble à froid dans un excès d'eau ou dans les acides étendus : même chose a lieu pour les sels de morphine et de codéine.

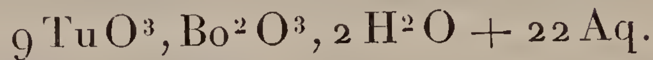
La précipitation des bases organiques est absolument complète pour la quinine et la cinchonine, presque absolument complète, sauf une trace insignifiante, pour la morphine et la codéine. Il faudrait cependant se garder de généraliser ces conclusions : des substances voisines de celles que nous venons d'énumérer donnent lieu à des réactions complètement différentes : c'est ce que nous avons pu observer avec les bases que M. Grimaux est parvenu à obtenir en fixant sur le noyau phénolique de la morphine les divers hydrocarbures. Il a eu l'obligeance de mettre à notre disposition ces divers produits (méthocodéine, codéthyline, éthylène-morphine). Avec les sels de codéthyline, il se forme un abondant précipité jaunâtre, insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble à l'ébullition dans ce dissolvant. A froid le précipité se reforme. Avec la méthocodéine, la base seule se dissout et donne un louche qui disparaît par l'addition d'une goutte d'acide azotique. Les sels de méthocodéine ne donnent aucun précipité; par l'addition d'acide azotique étendu, la liqueur devient jaune foncé.

L'éthylène-morphine donne les mêmes résultats que la méthocodéine.

Avec les peptones, les solutions d'acide tungstoborique se comportent absolument comme celles d'acide phosphotungstique : il se forme un précipité caséeux, soluble dans un excès de l'acide complexe, insoluble dans un excès d'acide azotique. Cette réaction est tellement sensible, qu'une solution à proportions égales de borax et de tung-

state de sodium additionnée d'acide azotique peut remplacer le réactif de Scheibler.

Acide tungstoborique,



$9TuO^3, Bo^2O^3, 2H^2O + 22Aq.$

Cet acide peut s'obtenir de bien des manières : on l'obtient par la concentration et l'évaporation à siccité de la solution renfermant l'acide borotungstique : en reprenant par l'eau, on dissout l'acide tungstoborique. Si l'on traite une solution chaude de borotungstate strontiano-sodique par l'azotate mercureux, qu'on porte à l'ébullition, qu'on filtre le précipité et qu'on le décompose après l'avoir soigneusement lavé, par l'acide chlorhydrique, en terminant la décomposition par un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter quelques traces de mercure, on obtient de l'acide tungstoborique et non de l'acidc borotungstique. L'acide azotique mis en liberté dans la double décomposition détruit le borotungstate mercureux formé.

En traitant une solution de tungstoborate dibarytique, ou de tungstoborate monosodique par l'azotate mercureux, rassemblant le précipité par l'action de la chalcur, le lavant soigneusement et le décomposant par l'acide chlorhydrique, en ayant soin de précipiter les dernières traces de mercure par l'hydrogène sulfuré, on obtient de l'acide tungstoborique pur.

Le procédé le plus simple pour en obtenir de grandes quantités consiste à décomposer le tungstoborate de baryum tungstoborate dibarytique), par une solution diluée d'acide sulfurique. Comme l'acide tungstoborique est fort stable, on peut porter sa solution à l'ébullition et filtrer pour séparer le sulfate de baryum. On concentre ensuite la solution par l'action de la chaleur, et l'on termine l'évaporation dans le vide sec.

Concentrée avec ménagement, la solution d'acide tung-

stoborique cristallise par simple refroidissement : les cristaux obtenus sont identiques à ceux que donne l'évaporation dans le vide.

Comme la plupart des acides minéraux complexes dérivés de l'acide tungstique, l'acide tungstoborique cristallise en octaèdres quadratiques basés, excessivement voisins de l'octaèdre régulier.

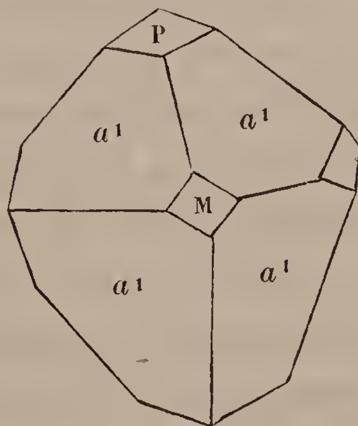
Très rarement, les cristaux ne présentent aucune modification ; presque toujours ils offrent deux bases perpendiculaires à l'axe, ce qui permet de voir qu'ils possèdent la double réfraction à un axe. Nous avons rarement observé de troncatures sur les sommets latéraux.

	Calculé.	Trouvé.
	° ′	° ′
$a^1 - a^1$	109.28	109.43
$P - a^1$	125.16	125.45
$a^1 \wedge a^{1}$	70.32	69.55

(Calculé pour l'octaèdre régulier.)

Ces cristaux se conservent très bien à l'air ; ils s'effleurissent dans le vide sec, mais tombent en déliquescence dans l'air saturé de vapeur d'eau. Rarement ils sont inco-

Fig. 2.



lores, presque toujours ils sont colorés en jaune plus ou moins foncé. Ils commencent à fondre dans leur eau de cristallisation à 33° ; la fusion est complète vers 50°.

L'analyse exacte de ces cristaux est impossible dans l'état actuel de nos connaissances : en effet, on ne peut y doser l'acide borique.

Si l'on vient à calciner l'acide tungstoborique préalablement desséché, il y a perte d'acide borique par la calcination, ce que l'on voit très bien, quand on chauffe la matière sur une spatule de platine à la flamme du chalumeau : elle prend la coloration verte caractéristique de la présence de l'acide borique; l'intensité de la teinte est notablement plus forte, quand la matière est imprégnée d'acide sulfurique : il semble que cet acide détruit la combinaison des anhydrides borique et tungstique.

On peut encore constater la présence de l'acide borique en desséchant lentement de l'acide tungstoborique dans un petit tube de verre, calcinant à la fin de l'opération et recueillant l'eau dégagée. En saturant de carbonate de potassium, évaporant à siccité, reprenant par un peu d'eau, ajoutant de l'azotate de chaux et reprenant par l'alcool, on obtient un résidu contenant une très petite quantité d'acide borique qu'on peut voir et caractériser.

Cette décomposition paraît même commencer à une température inférieure au rouge ; car, si l'on chauffe à 200° pendant quelques heures de l'acide tungstoborique et qu'on traite ensuite la masse par l'eau, il reste un résidu assez notable d'anhydride tungstique insoluble. La formation de ce résidu insoluble a lieu déjà à 100°.

Par toutes ses propriétés, par la quantité d'eau qu'il renferme, par celle chassée à 100°, par son point de fusion, l'acide tungstoborique se rapproche beaucoup de l'acide silicoduodécitungstique décrit par M. de Marignac ; la seule différence est que le premier se conserve bien à l'air, tandis que le second s'effleurit rapidement [1].

---

[1] Voir Note A, p. 430.

Cette analogie de propriétés s'explique facilement : les deux produits ont à peu près la même composition centésimale, et c'est l'anhydride tungstique, qui, formant dans les deux cas environ 81 pour 100 de la masse, donne la plus grande somme des propriétés.

D'ailleurs la plupart des acides minéraux complexes dérivés de l'acide tungstique ont une composition centésimale en acide tungstique et en eau excessivement voisine.

Nous n'avons pu trouver aucun procédé de dosage précis pour l'acide borique dans l'acide tungstoborique et les tungstoborates, mais seulement des méthodes qualitatives, permettant de voir et de caractériser l'acide borique, méthodes *plus inexactes* que le dosage par différence, et sur lesquelles nous n'insisterons pas.

Dans l'acide tungstoborique, nous avons dosé l'anhydride tungstique par la méthode générale précédemment indiquée, et l'eau chassée à 100° et à 220°, puis nous avons déterminé la perte en acide carbonique produite par l'acide chauffé avec un poids déterminé de carbonate de potassium bien sec : nous avons eu ainsi l'indication de l'eau restant à 220°.

C'est tout ce qu'il nous a été possible de faire avec une certaine précision; aussi ne donnons-nous la formule de l'acide tungstoborique qu'à titre de simple indication, et non comme l'expression rigoureuse de la réalité [1].

	Matière.	TuO^3.	Eau à 100°.	Eau à 220°.
1.	3,315.......	2,674	»	»
2.	1,650.......	»	0,198	0,050
3.	1,951.......	»	0,239	0,072
4.	1,613.......	»	0,260	0,068

[1] La formule $9TuO^3, Bo^2O^3, 2H^2O + 23Aq$ exigerait TuO^3 80,06; eau, totale, 17,17.

Perte en CO^2 et H^2O :

	Matière.	$Aq + CO^2 + H^2O$.
1.	1,650	0,580
2.	1,992	0,698

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.	4.
$9 TuO^3$.	2088	80,61	80,69	»	»	80,25
Bo^2O^3..	70	2,72	»	»	»	»
$2 H^2O$..	36	1,38	»	3,02 à 220°	3,67 à 220°	3,4 à 220°
22 Aq...	396	15,29	»	12 à 100°	12,25 à 100°	12,99 à 100°
Total..	2590	100,00				

CO^2 et eau totale :

			Pour 100.	Trouvé.
$11 CO^2$	484	ou	18,68	1. 35,15
$24 H^2O$	216	ou	16,57	2. 35,04
Total			35,35	

Tungstoborate monosodique,

$9 TuO^3, Bo^2O^3, Na^2O + 23 Aq$ (*fig.* 2).

Si l'on prend la solution dense du borotungstate sodique incristallisable, qu'on la traite par un grand excès d'acide chlorhydrique et qu'on évapore à siccité, il se sépare un abondant dépôt d'hydrate tungstique. En répétant cette opération à deux ou trois reprises, reprenant ensuite par la plus petite quantité d'eau possible, pour ne pas dissoudre le chlorure de sodium, et évaporant la solution dans le vide, on obtient une masse cristalline, colorée soit en violet, soit en vert par un commencement de réduction.

On peut très aisément purifier ce produit, qui n'est autre

chose que le tungstoborate monosodique. Si l'on dissout la matière dans l'eau chaude et qu'on laisse refroidir, il se produit une abondante cristallisation de petits octaèdres basés. Par l'évaporation spontanée à l'air libre, on obtient des cristaux de même forme, mais plus volumineux.

Ce sel est excessivement soluble dans l'eau froide : sa solution saturée à 19° renferme 16 parties d'eau et 84 parties de sel; malgré cela, il cristallise très bien par simple refroidissement de sa solution saturée à chaud.

On peut encore préparer ce sel en faisant cristalliser dans le vide sec une solution de tungstoborate disodique additionnée d'une quantité d'acide tungstoborique égale à celle que renferme ce dernier sel.

Le tungstoborate monosodique est isomorphe avec l'acide tungstoborique : il y a isomorphisme et de formes et de composition, si l'on peut s'exprimer ainsi. On doit envisager ce sel comme de l'acide tungstoborique, où une molécule d'eau est remplacée par une molécule de soude. Il cristallise en octaèdres quadratiques basés, efflorescents et se rapprochant tellement comme forme du système régulier que la mesure des angles, au goniomètre, ne permet pas d'établir la différence.

	Calculé pour l'octaèdre régulier.	Observé.
	° ′	° ′
$a^1 - a^1$	109.28	109 43
$P - a^1$	125.16	126.21
$a^1 \wedge a^1$	70.32	70.13
$M - a^1$	125.16	125.50 (très rare).

L'examen des caractères optiques montre que ces cristaux possèdent la double réfraction à un axe : l'axe optique est perpendiculaire à la base P.

La solution de tungstoborate monosodique est très dense (D = 2,48 saturé à 19°). Il peut être très aisément

transformé en tungstoborate dibarytique, à l'aide duquel on peut obtenir les tungstoborates des métaux dont les bases sont solubles.

Pour préparer ce sel barytique, il suffit de prendre une solution bouillante et saturée de tungstoborate monosodique, et d'y ajouter une solution saturée et chaude de chlorure de baryum. Il se dégage de l'acide chlorhydrique; le sel barytique cristallise par refroidissement; on le purifie par cristallisation.

Matière.	TuO^3.	Na^2SO^4.	Na^2O.	Aq à 160.
1,203.....	0,942	0,067	0,0282	0,171
1,548.....	1,230	0,110	0,0480	0,2298
1,8079....	1,4329	0,112	0,0488	0,258

CO^2 et H^2O :

Matière.	CO^2.	H^2O.
1,5188.............	0,259	0,042
1,620..............	»	0,033

La perte par calcination paraît devoir être un peu trop élevée; elle est entachée de deux causes d'erreurs : le sel perd, au rouge, une portion de l'acide borique, et de plus, quelque précaution que l'on prenne, il y a toujours, quand on calcine des tungstoborates sodiques, un commencement de réduction qu'il est à peu près impossible d'empêcher et de faire disparaître.

Les nombres ci-dessus trouvés donnent, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.
$9TuO^3$.....	2088	79,27	78,30	79,45	79,20
Na^2O.......	62	2,35	2,34	2,92	2,70
Bo^2O^3......	70	2,65	2,31	»	1,79
$2H^2O$......	36	1,38	2,76	»	2,03
21 Aq.......	378	14,35	14,29	14,18	14,28
Total....	2634	100,00	100,00	»	100,00
$10CO^2$......	440	17,05	16,70	»	»

La formule de ce sel présente, comme on le voit, une incertitude pour l'eau chassée au rouge, le nombre trouvé étant notablement trop fort. La perte en acide carbonique, au contraire, concorde exactement avec la composition admise.

Tungstoborate disodique,



$$9TuO^3, Bo^2O^3, 2Na^2O + 11 Aq.$$

Quand on porte à l'ébullition une solution de borax et qu'on y projette, par petites quantités, de l'hydrate tungstique pur, une partie de l'hydrate tungstique se dissout.

En maintenant l'ébullition pendant plusieurs heures, et remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée, on obtient une solution qui abandonne, par refroidissement, un dépôt d'acide borique.

Tout l'acide tungstique ne se dissout pas. Une portion notable de ce produit se transforme en une poudre blanche, très peu soluble, retenant avec ténacité un peu d'acide borique, analogue, comme composition, aux tungstates insolubles ou peu solubles, mal définis, que M. de Marignac décrit dans son remarquable travail sur les tungstates. Ce composé pulvérulent ne nous a pas paru présenter une composition constante ; sa teneur en sodium, notamment, semble varier avec les circonstances de sa préparation. L'eau mère au sein de laquelle se sont déposés les cristaux d'acide borique, soumise à de nouvelles concentrations, abandonne des cristaux du même produit ; ces cristaux peuvent aisément être lavés et séparés à la trompe.

On finit par obtenir une eau mère très dense, souvent colorée en violet par un commencement de réduction. Cette liqueur a une densité un peu inférieure, mais presque égale à celle du quartz, soit 2,7 environ. Si, quand elle a atteint ce degré de concentration, on l'expose très

légèrement au bain-marie, et qu'on l'abandonne au refroidissement spontané dans un endroit frais, il se forme une abondante cristallisation d'un sel en tables clinorhombiques, ne portant d'autres modifications que des biseaux latéraux. Par évaporation dans le vide, on obtient les mêmes tables.

Ce sel est très probablement le tungstoborate disodique. Le tungstoborate disodique, préparé en partant du tungstoborate de baryum, cristallise en octaèdres basés ayant absolument les mêmes angles que les tables clinorhombiques dont nous venons de parler. De plus, de ce sel en tables clinorhombiques nous avons retiré (par la méthode de M. de Marignac : emploi de l'azotate mercureux, etc.) un acide doué de toutes les propriétés de l'acide tungstoborique, et donnant lieu à la même série de sels : par son action sur le carbonate de baryum, il donne un sel de composition identique à celle du tungstoborate dibarytique (*voir*, plus loin, analyse n° 1 du tungstoborate de baryum). Les cristaux du tungstoborate disodique appartiennent au système du prisme clinorhombique (*fig.* 4 *bis*).

On a

g^1 — M	115°
M — M	50
g — e^1	119,50
e^1 — e^1	121 environ.
e^1 — M (sur l'angle obtus)	110

	Calculé.	Trouvé.
Angle aigu de la face g	79°,14	81°

Souvent la face g^1 manque; le cristal présente alors l'aspect d'un octaèdre clinorhombique.

Ce sel, quoique non efflorescent, est assez difficile à déterminer Ses cristaux se ternissent rapidement et deviennent opaques à l'air.

	Matière.	TuO^3.	Na^2SO^4.	Na^2O.	Aq à 160.
1.	1,373....	1,150	»	»	0,1185
2.	2,7496...	2,290	0,2808	0,123	0,2436
3.	1,7175...	1,4382	0,203	0,0885	1,1375
4.	1,539....	1,292	»	»	0,117
	3,432....	0,369	0,1621	»	»

Calcination et CO^2 :

	Matière.	CO^2.	H^2O.	Perte par calcination.
1.	1,683.........	»	»	0,0179
2.	1,4480........	»	»	0,0149
3.	2,646.........	0,3966	0,220	0,0310
4.	1,625.........	0,2468	0,1381	0,0341

Ce sel, comme tous les sels sodiques des acides borotungstiques, a une grande tendance à se réduire par la calcination. Calciné, il présente presque toujours une coloration verdâtre assez prononcée, que l'emploi des oxydants ne fait disparaître qu'avec beaucoup de difficulté; souvent même la coloration verte persiste, aussi cette circonstance nous a conduit à rejeter plusieurs déterminations d'eau.

Les nombres ci-dessus trouvés donnent en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.	4.
$9TuO^3$.......	2088	83,58	83,83	83,09	83,76	83,95
$2Na^2O$.......	124	4,96	»	4,62	5,10	4,72
$2H^2O$........	36	1,44	1,03	1,06	1,17	1,48
10 Aq.........	180	7,20	8,63	8,13	7,60	7,59
Bo^2O^3........	70	2,82	»	3,10	2,37	2,26
Total...	2498	100,00		100,00	100,00	100,00
$9CO^2$.........	396	15,85		15,14	14,98	»

Les analyses 1 et 2 se rapportent au produit obtenu à l'aide de l'acide tungstique hydraté et du borax.

L'analyse 1 indique une perte par dessiccation plus

forte que les autres analyses : le produit sur lequel cette analyse a été effectuée a été desséché, par mégarde, à 200°. Pour éviter la perte en acide borique par calcination, la matière a été chauffée à une température à peine supérieure au rouge sombre.

Tungstoborate diammonique



$9\,TuO^3, Bo^2O^3, 2\,AzH^4O + 18\,Aq$ (*fig.* 2).

Ce sel s'obtient très facilement en ajoutant à une solution de tungstoborate dibarytique la quantité de sulfate d'ammonium strictement suffisante pour produire la double décomposition.

La solution concentrée à une douce chaleur donne un liquide sirupeux, très dense, qui par refroidissement abandonne une masse grenue, formée de petits octaèdres basés, presque toujours colorés en violet par un commencement de réduction.

Ces cristaux sont, en général, nettement déterminés, très brillants, mais excessivement efflorescents.

On ne peut même pas les séparer de l'eau mère : ils s'effleurissent en chou-fleur par une exposition d'un quart d'heure à l'air, et se ternissent à peine égouttés.

Nous avons pu cependant en déterminer la forme cristalline en les séchant rapidement entre des doubles de papier buvard, et les immergeant dans un vernis de baume du Canada dissous dans la benzine.

Ce sont des octaèdres tellement voisins de l'octaèdre régulier que la mesure directe, surtout avec la cause d'erreur qu'introduit l'emploi du vernis, ne permet pas de trancher la question. Nous n'avons pu mesurer que les angles de l'octaèdre :

	Calculé.	Observé.
$a^1 - a^1$	109° 28′	109° 54′ (1)

(1) Moyenne de huit mesures.

Quelquefois, mais très rarement, ils présentent la base P, et encore plus rarement les faces M. Nous n'avons pu mesurer ces diverses modifications : dans le cas où le cristal est net, leur petitesse empêche toute mesure ; quand elles sont plus apparentes et que le cristal présente un volume appréciable, il est, en général, formé de petits octaèdres accolés.

Chauffé à 200°, le tungstoborate d'ammonium dégage de l'ammoniaque ; il se forme des sels non encore étudiés.

Pour analyser ce sel, nous l'avons calciné au rouge sombre ; après dessiccation, le résidu, traité par l'acide fluorhydrique et calciné après grillage, nous a donné l'anhydride tungstique. Une pesée, avant le traitement par l'acide fluorhydrique, nous a donné le poids total de l'anhydride tungstique et de l'anhydride borique.

Enfin nous avons dosé l'ammoniaque en distillant un poids connu du sel avec de la potasse caustique, recueillant le produit de la distillation dans un volume connu d'une liqueur titrée et déterminant l'abaissement du titre.

Toutes ces opérations nécessitent quelques précautions ; le sel fond au-dessus de 100° et laisse dégager son eau de combinaison avec un fort bouillonnement accompagné de projections : aussi doit-on toujours procéder à cette opération dans un creuset fermé.

En calcinant le sel avec précaution au rouge sombre, on ne perd pas une proportion notable d'acide borique, mais on obtient une matière verdâtre, ce qui indique une réduction fort avancée de l'anhydride tungstique. On évite cette réduction en imbibant le sel desséché de quelques gouttes d'acide azotique et calcinant ensuite : l'acide azotique ne favorise pas notablement le départ de l'anhydride borique.

Quand nous avons obtenu pour la première fois ce tungstoborate d'ammonium, nous avons méconnu sa véritable nature : il présente la plus grande ressemblance

avec un sel octaédrique, très efflorescent, que décrit M. de Marignac à la fin de son Mémoire sur les silicotungstates ([1]).

On verra plus loin que le tungstoborate dibarytique présente absolument la même forme cristalline que le métatungstate de baryum et est probablement isomorphe avec ce sel. De même, nous avons vu précédemment que le tungstoborate monosodique est isomorphe avec l'acide tungstoborique. M. de Marignac, dans son Mémoire sur les silicotungstates, signale l'isomorphisme parfait des sels acides de baryte et de chaux avec l'acide silicotungstique rhomboédrique ([2]).

Ces composés renferment tous la même quantité d'eau de cristallisation : on pourrait croire, dit-il, à un exemple d'isomorphisme entre l'eau, la baryte et la chaux.

Il lui semble cependant que cette analogie de formes doit être expliquée par une autre cause, à laquelle on doit attribuer plusieurs faits remarquables qu'il décrit dans son Mémoire, par exemple l'identité absolue de formes du silicotungstate bisodique et du sel monosodique : c'est que deux composés renfermant un élément ou un groupe d'éléments communs, qui en forment de beaucoup la plus grande partie en poids, peuvent être isomorphes, quand bien même les éléments par lesquels ils diffèrent, n'ont pas une constitution atomique semblable : on peut citer comme un exemple remarquable de ce principe, l'isomorphisme, constaté par M. Scheibler ([3]), de la plupart des métatungstates, bien qu'ils renferment des proportions variables d'eau de cristallisation. Nous aurions donc rencontré dans notre travail un nouvel exemple de cette variété d'isomorphisme, que l'on pourrait appeler *isomor-*

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. III, p. 76.

([2]) *Ibid.*, 4e série, t. III, p. 38.

([3]) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIII, p. 27.

phisme de masse, car il n'implique pas identité de constitution, mais bien identité de composition centésimale ou composition centésimale très voisine. On voit combien, dans une étude sur le tungstène, l'on risque de se tromper grossièrement si on se laisse guider par des considérations de forme cristalline ou d'apparence extérieure.

	Matière.	TuO^3.	Aq à 100°.	Perte par calcination.
1.	2,7942...	2,2356	0,279	0,2189
2.	2,1365...	1,615	»	$Aq + AzH^4O = 0,3705$
3.	2,3455...	»	0,242	»
4.	»	»	»	$Aq + AzH^4O = 0,585$

Dosage de l'ammoniaque.

2,9164 du sel ont été distillés avec de la potasse caustique. Le produit de la distillation a été recueilli dans une solution titrée d'acide chlorhydrique (100^{cc}), renfermant $0^{gr},0335$ d'acide chlorhydrique par centimètre cube. L'abaissement du titre a été déterminé à l'aide d'une liqueur titrée potassique renfermant $4^{gr},7$ de potasse par 100^{cc}. On a ainsi vu qu'il y avait eu 45^{cc} de la solution titrée chlorhydrique saturés par l'ammoniaque, ce qui correspond à $AzH^4O = 0^{gr},1118$, d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	Trouvé. 2.
$9\,TuO^3$.......	2088	80,32	80,00	80,49
$2\,AzH^4O$.....	100	3,84	3,82	»
$5\,H^2O$........	90	3,46	4,02	»
14 Aq.........	252	9,69	9,98	10,31
Bo^2O^3........	70	2,69	2,18	»
Total......	2600	100,00	100,00	»

Perte totale par calcination :

Calculé.	Trouvé.
16,99	17,34-17,83

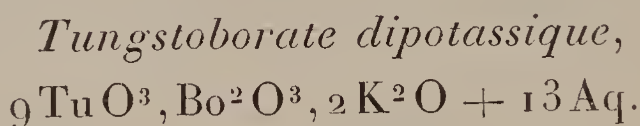
Au Tableau d'analyse de ce sel, Aq indique l'eau chassée à 100°. Nous trouvons un excès d'eau : ceci est facile à prévoir ; le sel a été simplement séparé rapidement de son eau mère par simple expression entre des feuilles de papier de soie, la substance analysée contenait un petit excès d'humidité : en essayant de dessécher le sel, on se serait exposé à analyser un produit effleuri.

Le sel octaédrique efflorescent de M. de Marignac a pour composition (trouvée), d'après une de ses analyses que nous prenons au hasard :

TuO^3	83
AzH^4O	4,05
H^2O	1,55
7 Aq	11,40
	100,00

On voit que sa composition se rapproche beaucoup de celui que nous signalons : il doit y avoir isomorphisme entre ces deux sels et l'acide tungstoborique.

Tungstoborate dipotassique,



$$9\,TuO^3, Bo^2O^3, 2\,K^2O + 13\,Aq.$$

Ce sel peut être préparé par double décomposition en partant du tungstoborate de baryum : on peut aussi l'obtenir en traitant le paratungstate de potassium par un excès d'acide borique.

Pour le préparer, on porte à l'ébullition 5^{lit} d'eau dans une capsule de porcelaine, ou mieux de tôle émaillée, et l'on projette dans le liquide bouillant un mélange de paratungstate de potassium et d'acide borique (500^{gr} de paratungstate de potassium et 500^{gr} d'acide borique pur BoO^3H^3). Par refroidissement de la liqueur, il se dépose

d'abord de l'acide borique, puis un sel en petites aiguilles (c'est le tungstoborate de potassium). Ensuite la liqueur se trouble, il se dépose des polyborates et des sels mal définis, mamelonnés, d'aspect caséeux, ou bien en croûtes cristallines, puis quelquefois un deuxième sel aciculaire.

Nous n'avons étudié que le premier sel obtenu : on peut le débarrasser aisément de l'acide borique qu'il renferme par des lavages à l'alcool et des cristallisations successives : il y a identité complète entre le sel obtenu et le tungstoborate dipotassique préparé par voie de double décomposition.

Ce sel est fort soluble à chaud : sa solution saturée à 100° a une densité supérieure à 2. Il est beaucoup moins soluble à froid, et sa solubilité, quoique fort considérable, est bien moindre que celle des sels sodique et ammonique.

5 parties de sel se dissolvent dans 8 parties d'eau à la température de 19°. Densité de la solution à 19° : 1,38. Il cristallise de sa solution saturée à chaud en aiguilles hexagonales, surmontées d'un pointement difficilement déterminable, vu ses faibles dimensions. Les faces du prisme sont couvertes de stries longitudinales très rapprochées, qui donnent lieu, quand on essaye de mesurer leurs angles au goniomètre, à de véritables franges de diffraction ayant une amplitude d'une quinzaine de degrés, accompagnant une image diffuse. Par l'évaporation spontanée, on obtient des prismes hexagonaux, plus facilement déterminables.

A première vue, on pourrait confondre ce sel avec le silicotungstate dipotassique ; mais, outre que ce sel cristallise toujours, par concentration à chaud et refroidissement, en prismes mesurables, tandis que les cristaux du tungstoborate disodique, obtenus dans les mêmes conditions,

sont toujours des aiguilles accolées longitudinalement, la forme cristalline est différente de celle du silicotungstate.

Ce sont des prismes hexagonaux, surmontés d'un pointement assez obtus (*fig.* 3) :

Angles.	Calculé.	Observé.
M — M..........	120°	120°
M ‿ M..........	60	60
$b^1 \wedge b^1$..........	»	136,40

L'examen des caractères optiques, d'accord avec la mesure, prouve qu'il appartient à un système droit.

Ce sel se conserve bien à l'air. Ses cristaux paraissent s'effleurir très lentement dans le vide sec.

Séché à 100°, il perd très lentement son eau de cristallation, sauf 2 molécules qui ne sont chassées qu'à une température supérieure à 220°.

Fig. 3.



Matière.	TuO^3.	K^2SO^4.	K^2O.	Aq à 160.
1. 2,531......	2,034	0,348	0,188	0,203
2. 1,305......	1,058	0,169	0,0914	0,101
3. 2,024......	1,6192	0,2576	0,1393	0,1695
4. 3,516......	»	0,449	0,2428	»

Perte par calcination et CO^2 chassé :

	Matière.	CO^2.	Aq.	H^2O.
1.	2,1459.......	0,3106	0,1691	0,0338
2.	1,946........	0,292	0,170	0,020
3.	2,530........	»	»	0,037

d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.	4.
$9\,TuO^3$..	2088	80,93	80,37	81,23	80,00	»
$2\,K^2O$...	188	7,28	7,43	6,93	6,88	6,90
$2\,H^2O$...	36	1,39	1,33	1,02	1,42	»
11 Aq....	198	7,67	8,02	7,74	8,37	»
Bo^2O^3...	70	2,73	2,85	3,08	3,33	»
Total..	2580	100,00	100,00	100,00	100,00	»
$9\,CO^2$....	396	15,27	14,48	15,05		

Tungstoborate de baryum,
$9TuO^3, Bo^2O^3, 2BaO + 18Aq$.

Il se présente sous forme d'octaèdres quadratiques, tantôt simples, tantôt basés, quand il se dépose au cours de sa préparation, au sein d'une solution contenant une trace d'acide chlorhydrique et un excès de chlorure de baryum. Si l'on vient à le faire recristalliser dans l'eau pure, il se dépose alors sous forme de magnifiques cristaux atteignant parfois un volume énorme (nous en avons obtenu de cinq centimètres de côté), ayant l'apparence de cubo-octaèdres : ils portent les modifications a_1, et les faces P et M du prisme primitif. C'est ce sel qui nous a servi à préparer l'acide tungstoborique, et les divers tungstoborates. Nous avons décrit précédemment son mode de préparation, aussi n'aurons-nous pas à y revenir ; mais, comme ce sel est très important, nous allons entrer dans quelques détails sur ses propriétés physiques.

Il est fort efflorescent : il s'effleurit sur le goniomètre pendant qu'on règle l'instrument; cependant on peut le déterminer sans trop grande difficulté.

Un cristal transparent de tungstoborate de baryum, abandonné à l'air, ne s'effleurit pas exclusivement par la surface, comme le sulfate de sodium ; sa masse, au bout de quelques minutes, se sillonne de fissures, le cristal devient friable et, peu à peu, opaque. Ce sel est soluble à froid dans quatre fois son poids d'eau. Il se dissout à chaud dans moins de la moitié de son poids de ce dissolvant ; aussi peut-on le purifier très facilement par voie de cristallisation.

Pour cela, on ajoute peu à peu du tungstoborate de baryum à de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'un petit fragment de soufre nage à la surface, et on laisse refroidir. La cristallisation est très lente, car ce sel a beaucoup de tendance à former des solutions sursaturées. Il faut avoir soin de troubler la cristallisation en agitant la liqueur, dès que les premiers cristaux commencent à se déposer, de manière à obtenir des cristaux de petit volume, car les trop gros cristaux sont absolument impropres à l'analyse, et même aux préparations courantes : ils contiennent à peu près la même dose d'impuretés que la liqueur dont ils proviennent.

Souvent le produit obtenu est fortement coloré en violet par un commencement de réduction : on fait disparaître cette teinte violette en redissolvant le sel dans l'eau, et ajoutant à la liqueur bouillante quelques gouttes d'acide azotique.

Le tungstoborate bibarytique présente la même forme cristalline que le métatungstate de baryum, et même, d'après quelques expériences, il semblerait y avoir isomorphisme [1]. Nous nous sommes assez longuement étendu

---

[1] Voir la Note B, p. 432.

sur ce genre d'isomorphisme pour ne pas avoir besoin d'y revenir.

Quand on n'a pas soigneusement purifié le tungstate de sodium servant à la préparation du tungstoborate de baryum, on obtient un produit qui est rarement pur. Il contient de 0,1 à 0,2 pour 100 de sesquioxyde de fer.

Ce sel, au premier abord, pourrait être confondu avec le silicotungstate de baryum : ce silicotungstate cristallise, en effet, en rhomboèdres basés, modifiés souvent par les faces d'un deuxième rhomboèdre, ce qui donne à ses cristaux l'aspect de cubo-octaèdre, mais alors l'axe de double réfraction est perpendiculaire à une des faces triangulaires; dans le tungstoborate de baryum, au contraire, l'axe est perpendiculaire à la base P (*fig.* 2).

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
a^1 — P	123.32	124
a^1 — M	124.07	125.32
a^1 — a^1 (¹)	107.47	107.39
$a^1 a^1$ (²)	112.55	* 112.55
M — P	90	* 90
$a^1 \wedge a^1$	67.05	* 67.05

Il faut opérer aussi rapidement que possible, car les angles sont un peu variables : le cristal se gonfle en s'effleurissant, et, si on opère lentement, on peut observer des variations de 1° dans la valeur des angles, avant que les faces soient notablement ternies.

Ce sel peut être aussi obtenu en partant du paratungstate de sodium et de l'acide borique.

Nous avons fait de ce produit de nombreuses analyses, qui nous ont donné des résultats généralement très concordants.

(¹) Sur les angles.
(²) Sur les côtés.

Nous ne pouvons donner qu'un certain nombre d'entre elles.

	Matière.	TuO^3.	BaO^4S.	BaO.	Aq à 160°.
1.	2,069........	1,5335	0,346	0,227	0,236
2.	2,248........	1,600	»	»	0,252
	2,0995......	»	0,344	0,226	»
3.	1,891........	1,414	»	»	»
	2,4795.......	»	0,419	0,2749	0,288
4.	2,372........	1,785	»	»	0,261
	2,535........	»	0,434	0,2848	0,279
5.	3,887........	»	0,647	0,4246	»

Perte en acide carbonique et CO^2 chassé :

Matière.	Aq.	H^2O.	CO^2.
1,484............	0,170	0,016	0,209
1,474............	0,171	0,009	0,207
1,997............	»	0,012	»
1,501............	»	0,09	»

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.	4.
$9TuO^3$......	2088	74,46	74,11	74,20	74,78	75,05
$2BaO$.......	306	10,91	10,97	10,76	11,09	11,23
H^2O........	9	0,64	0,60	1,07	0,60	0,60
18 Aq........	162	11,55	11,46	11,21	11,62	11,00
Bo^2O^3.......	35	2,43	2,86	2,76	1,97	2,22
Total......	2812	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00
Analyse n° 5..... $BaO = 10,91$.						
$9CO^2$.......	396	14,11	14,08	14,03	»	»

Ce sel ressemble fort par son aspect extérieur au métatungstate de baryum, dont il possède exactement la forme

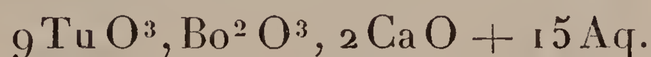
cristalline. Nous avons préparé et analysé du métatungstate de baryum suivant les indications de M. Scheibler; voici les résultats que nous avons obtenus :

	Calculé.	Trouvé.	
$4TuO^3$	74,74	74,42	Moyenne de 4 analyses.
BaO	12,22	12,45	
9Aq	13,04	13,19	
Total	100,00	100,06	

Le métatungstate de baryum ne diffère donc pas bien sensiblement du tungstoborate du même métal par son acide tungstique. Pour l'eau et la baryte, la différence est assez notable; cependant, quand nous avons obtenu ce sel pour la première fois, nous l'avons confondu avec le métatungstate, et nous avons fait de nombreuses analyses avant d'être fixé sur sa composition.

Il diffère du métatungstate par sa stabilité en présence de l'eau froide qui décompose ce dernier, et par la stabilité de l'acide qu'on en extrait, acide qui peut sans inconvénient être évaporé à siccité, chauffé au-dessous du rouge, etc., tandis que l'acide métatungstique se décompose par simple évaporation au bain-marie, à partir d'un certain degré de concentration, et qu'il est absolument nécessaire de terminer l'opération dans le vide. Enfin la série des composés obtenus ne permet aucun doute : elle est essentiellement différente des métatungstates.

Tungstoborate de calcium



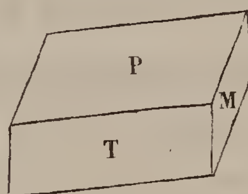
$9TuO^3, Bo^2O^3, 2CaO + 15Aq.$

Ce sel, préparé directement par la dissolution du carbonate de calcium dans l'acide tungstoborique cristallise, de sa solution concentrée, presque sirupeuse et très dense, en prismes anorthiques. Souvent ils sont groupés sous

forme de houppes rayonnant d'un centre commun. Quelquefois ils ne présentent d'autres modifications que des troncatures sur les arêtes latérales du prisme. D'autres fois ils portent un pointement que leur texture feuilletée rend assez difficilement déterminable, et dont nous n'avons pu avoir encore de mesures satisfaisantes : ils redonnent les précédents par simple cristallisation. Nous ne donnons ici que la mesure des premiers.

Rarement ils présentent les formes du prisme primitif (*fig.* 4), sans aucune modification.

Fig. 4.



Plus souvent ils sont modifiés par les troncatures h_1 sur l'angle aigu.

	Trouvé.
	° ′
M — T	61.22*
P — M	119.22*
P — T	46.20*

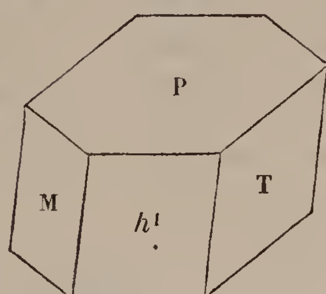
On trouve, pour les cristaux portant les modifications h_1 (*fig.* 4 *bis*) :

	Trouvé.
	° ′
M — T	61.07
M — h_1	51.49
T — h_1	69.01
P — T	46.20

La solution de tungstoborate de calcium est remarquable par sa grande densité : D = 3,10 environ. Il est soluble à froid dans 10 pour 100 de son poids d'eau ; la

solution, légèrement concentrée à l'étuve et abandonnée au refroidissement, laisse déposer, au bout de vingt-quatre heures, une partie du sel en cristaux assez bien formés.

Fig. 4 *bis*.



Cette solution paraît dissoudre assez notablement le sulfate de calcium.

Quand on emploie, pour préparer le tungstoborate de calcium, de l'acide tungstoborique contenant de l'acide sulfurique, le sulfate de calcium ne se dépose que quand la solution est très concentrée, et, pour séparer entièrement, il est bon d'évaporer à siccité la masse et de reprendre par une très petite quantité d'eau. Le sel que nous avons analysé a été préparé avec de l'acide tungstoborique exempt d'acide sulfurique.

Matière.	TuO^4.	$CaSO^4$.	CaO.	Aq à 160°.
1. 1,801.........	1,450	0,191	0,0787	0,139
2. 1,076.........	0,885	»	»	»
3. 1,503.........	»	»	»	0,119
1,399.........	1,140	»	»	»

Perte par calcination et CO^2 :

Matières.	CO^2.	Aq.	Perte par calcination.
1. 2,376.............	0,362	0,178	0,077
2. 1,022.............	»	0,075	»
3. 1,161.............	0,181	»	0,0465

ou, en centièmes:

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	Trouvé. 2.	Trouvé. 3.
$9\,TuO^3$	2088	82,21	81,66	82,24	81,56
$2\,CaO$	112	4,42	4,37	»	»
$5\,H^2O$	90	3,54	3,24	»	4,05
10 Aq	180	7,08	7,71	7,34	7,88
Bo^2O^3	70	2,75	3,01	»	»
Total	2540	100,00	100,00	»	»

	Calculé.		Trouvé. 1.	Trouvé. 2.
CO^2 { $9\,CO^2$	396	15,59	15,28	15,51
CO^2 { $11\,CO^2$	484	18,92	»	»

Comme l'on peut voir, le tungstoborate de calcium n'est pas entièrement décomposé par fusion avec le carbonate de potassium. Cela tient à ce que le tungstate de calcium n'est pas décomposé par fusion avec les carbonates alcalins. En traitant la masse fondue par l'eau, il reste un résidu insoluble, formé de tungstate de calcium. Semblable observation avait été faite par M. de Marignac, sur le silicotungstate bicalcique.

Le tungstoborate dicalcique ne peut dissoudre, à l'aide de la chaleur, une nouvelle proportion de carbonate de calcium.

Tungstoborate de magnésium,

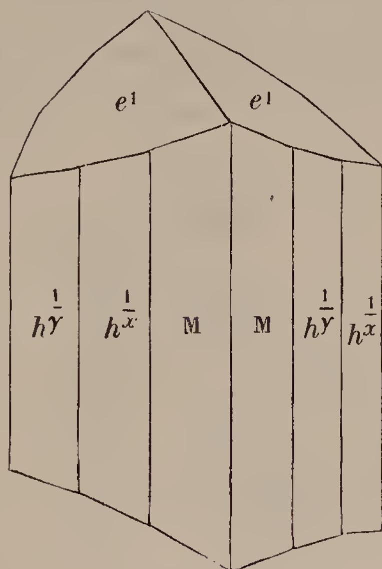


$$9\,TuO^3,\ Bo^2O^3,\ 2\,MgO + 22\,Aq.$$

Ce sel, préparé à l'aide du tungstoborate de baryum et du sulfate de magnésium, cristallise de sa solution très dense, presque sirupeuse, en cristaux appartenant au système clinorhombique. Ces cristaux sont souvent assez difficiles à obtenir : ils présentent un grand nombre de

modifications, dont l'ensemble forme quelquefois une surface courbe, striée, ne donnant pas d'images (*fig.* 5).

Fig. 5.



Nos mesures nous ont donné les nombres portés au Tableau ci-après :

e^1 — M..........	83°.19'
e^1 — e^1...........	120
M — M...........	150

plus un très grand nombre de facettes latérales, appartenant probablement aux modifications $h^{\frac{1}{x}}$, $h^{\frac{1}{y}}$, $h^{\frac{1}{z}}$.

$$h^{\frac{1}{x}} - h^{\frac{1}{y}} = 166,$$
$$h^{\frac{1}{y}} - \text{M} = 170°.$$

environ.

En même temps que ces cristaux, on obtient d'autres cristaux presque tabulaires, portant les faces M, g^1 et e^1 (*fig.* 6).

Angle e^1 — e^1............	120°
M — M..................	30°

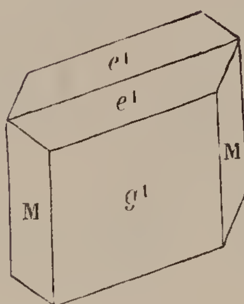
Nous n'avons pas fait d'analyse complète de ce sel : nous n'y avons dosé que la magnésie et l'eau.

Matière.	$P^2O^5TuO^3$.	$(MgO)^2$.	MgO.	Aq à 165°.
1,459..........	»	0,1138	0,0417	0,1672

Dessiccation et perte par calcination et CO^2 :

Matière.	Aq à 165.	CO^2.	H^2O au rouge.
1,8561................	0,189	0,3349	0,0632

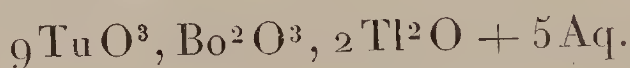
Fig. 6.



Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
$9TuO^3$..........	2088	79,27	»	»
2 MgO..........	80	3,03	2,86	»
$5H^2O$..........	90	3,41	3,39	»
17 Aq..........	306	11,61	11,53	11,77
Bo^2O^3..........	70	2,68	»	»
Total.........	2634	100,00	»	»
CO^2, 11 CO^2......	484	18,37	18,04	»

On voit que, comme dans les expériences de M. Marignac, le tungstate de magnésium est à peu près complètement décomposé par fusion avec les carbonates alcalins.

Tungstoborate de thallium

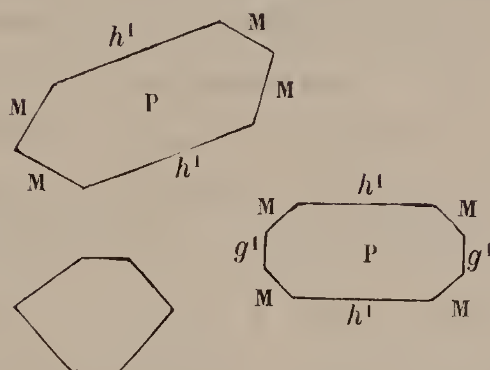


$9TuO^3, Bo^2O^3, 2Tl^2O + 5Aq.$

Ce sel se présente sous forme de petites paillettes cristallines, qui au microscope apparaissent sous forme de tables rectangulaires, portant sur les angles des facettes inclinées à 45° sur les faces latérales du prisme (*fig.* 6 *bis*). Elles présentent les faces P, M, g^1 et h^1; examinés au micro-

scope polarisant, ces cristaux donnent les hyperboles et les lemniscates caractéristiques des cristaux à deux axes; ils appartiennent par suite au système du prisme orthorhombique. Il a été préparé en décomposant le tungstoborate dibarytique par le sulfate de thallium; il est peu so-

Fig. 6 *bis*.



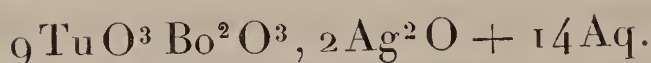
luble à chaud, presque insoluble à froid, et se dépose par refroidissement sous forme de paillettes cristallines brillantes. Nous n'en avons fait qu'une seule analyse, encore est-elle incomplète; nous n'y avons pas dosé le thallium.

Matière.	TuO^3.	Aq à 160.	Perte par calcination.
1,160..........	0,794	0,013	»
1,075..........	»	0,010	0,021

d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
$9TuO^3$.........	2088	67,62	68,70	»
$2Tl^2O$.........	848	27,39	»	»
$3H^2O$..........	36	2,27	1,95	0,93
2Aq............	54	1,12	1,12	»
Bo^2O^3.........	70	1,64	»	»
Total.....	3096	100,00	»	»

Tungstoborate d'argent,



$9TuO^3 Bo^2O^3, 2Ag^2O + 14Aq.$

Poudre cristalline, d'un blanc légèrement jaunâtre, obtenue en décomposant le tungstoborate de baryum par une solution de sulfate d'argent. Ce produit est très peu soluble à froid; il se dépose sous forme de croûtes très adhérentes aux parois des vases dans lesquels on fait sa préparation. Au microscope, il présente l'aspect de tables carrées, que leurs propriétés optiques démontrent appartenir au système régulier.

L'anhydride tungstique a été dosé dans ce sel par la méthode générale ci-dessus décrite; quant à l'argent, il a été déterminé à l'aide d'une liqueur titrée chlorhydrique.

$1^{gr},449$ de sel pris exige, pour la précipitation complète de l'argent, 19^{cc} d'une liqueur titrée d'acide chlorhydrique précipitant $0^{gr},01061$ d'argent par centimètre cube, ce qui correspond à $0^{gr},01138$ d'oxyde d'argent pour le même volume et à $0^{gr},2162$ d'oxyde d'argent pour les 19^{cc} de liqueur titrée employée.

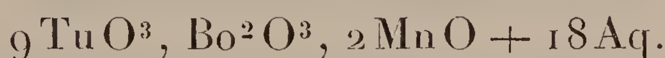
Matière.	TuO^3.	Aq chassée à 160°.	H^2O.
1,161.......	»	0,026	0,076
1,345.......	0,9699	0,038	»

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.
$9TuO^3$......	2088	72,66	»	72,11
$2Ag^2O$......	464	16,14	»	14,90
$10H^2O$......	180	6,25	»	6,52
4Aq.........	72	2,51	2,23	2,82
Bo^2O^3.......	70	2,44	»	3,65
Total......	2874	100,00	»	100,00

On peut calciner le tungstoborate d'argent avec ménagement au rouge sombre, sans lui faire perdre une notable portion de son oxygène : le sel jaunit par la calcination; presque toujours il présente une teinte grisâtre dans les parties de la masse qui touchent à la capsule; cette teinte jaune grisâtre est due à un commencement de décomposition; nous donnons, pour la perte par calcination, le nombre qui nous a paru le plus digne de confiance, vu l'état de la matière après calcination.

Tungstoborate de manganèse,



$$9TuO^3, Bo^2O^3, 2MnO + 18Aq.$$

Sel en très beaux cristaux roses, probablement orthorhombiques; nous n'avons pu en déterminer la forme cristalline; les cristaux perdent leur éclat dès qu'on essaye de les séparer de leur eau mère. Ces magnifiques cristaux roses ne peuvent être conservés; ils paraissent fondre à la température moyenne de l'été, surtout en présence d'une trace d'eau mère, et subir, en fondant, une décomposition moléculaire. Leur solution présente une teinte rose très riche, et est remarquable par sa très grande densité (3,15 à la température de 19°, non corrigé); aussi la tourmaline rose flotte-t-elle à la surface de cette liqueur.

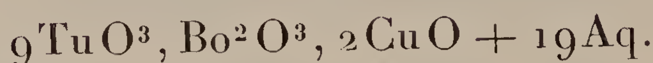
Comme on peut le prévoir, d'après la densité de la solution, la solubilité du sel est excessive; il se dissout à 19° dans 13 pour 100 de son poids d'eau. Il devient blanc par la dessiccation et jaune par la calcination.

Matière.	TuO^3.	Mn^3O^4.	MnO.	Aq à 160°.	H^2O.
1. 1,461...	1,162	»	»	0,132	»
2. 2,0012..	»	0,123	0,115	0,189	»
3. 2,266...	»	»	»	0,188	0,071

d'où, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.
$9TuO^3$......	2088	79,57	79,39	»	»
$2MnO$.......	142	5,41	5,74	»	»
$5H^2O$.......	90	3,43	3,43	»	»
13 Aq	234	8,92	9,04	9,49	9,09
Bo^2O^3	70	2,67	2,40	»	»
Total	2624	100,00	100,00	»	»

Tungstoborate de cuivre


$$9TuO^3, Bo^2O^3, 2CuO + 19Aq.$$

Beau sel en cristaux, probablement anorthiques, d'un bleu pâle. Il est excessivement soluble dans l'eau ; à 20°, 25 parties d'eau dissolvent 100 parties du sel.

Sa solution est très dense, mais sa densité ne dépasse pas 2,6 ; la solubilité du sel ne paraît pas augmenter avec la température.

Desséchée à l'étuve, cette solution donne une masse cristallisée qui s'effleurit à 100° en une poudre bleuâtre. A 165°, il perd à peu près 14 de ses 19^{mol} d'eau de cristallisation et devient blanc.

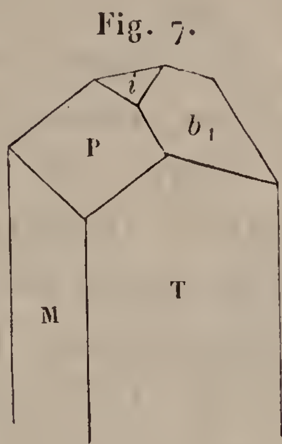
Quoique assez nets, ses cristaux sont assez difficilement déterminables ; ils sont en général fort groupés et enchevêtrés sous forme de croûtes cristallines, et jamais nous n'avons pu obtenir un cristal complet.

M — T..................	79° environ
M — P..................	132,45
P — b_1................	92,20
b_1 — M................	40,40

Quelques cristaux portent, en outre, une petite facette *i*, que son manque d'éclat nous a toujours empêché de déterminer.

Pour effectuer l'analyse de ce sel, nous avons dosé séparément le cuivre et l'anhydride tungstique. Le cuivre a été précipité à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammo-

Fig. 7.



niaque; le protosulfure a été calciné en atmosphère réductrice, après mélange, avec six à sept fois son poids de soufre *chimiquement* pur et pesé.

L'anhydride tungstique a été dosé sur un deuxième échantillon.

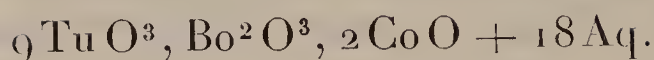
	Matière.	TuO^3.	Cu^2S.	CuO.	Aq à 165°.	H^2O.
1.	1,182..	0,9348	»	»	0,107	»
2.	1,466..	»	»	»	0,139	0,053
3.	1,643..	»	0,099	0,099	0,157	»

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
$9TuO^3$..........	2088	78,53	79,08
2CuO...........	159	5,98	6,02
$5H^2O$...........	90	3,38	3,61
14Aq...........	252	9,48	9,38
Bo^2O^3...........	70	2,63	1,91
Total......	2659	100,00	100,00

La quantité d'eau portée au Tableau d'analyse est la moyenne des trois dosages indiqués.

Tungstoborate de cobalt,



$9\,TuO^3, Bo^2O^3, 2\,CoO + 18\,Aq.$

Ce sel a été préparé par la double décomposition du sulfate cobaltique et du tungstoborate dibarytique; on obtient ainsi une solution rouge-groseille excessivement dense; c'est le plus dense des liquides transparents connus, après l'éthylate de thallium, si bien étudié par M. Lamy, et c'est le plus dense des liquides connus miscibles à l'eau sans décomposition. La densité de la solution à 19° est 3,36-3,37. Un échantillon d'olivine est presque en équilibre dans un pareil liquide; il met un quart d'heure à descendre au fond d'un tube de quelques centimètres; malheureusement, cette solution est beaucoup trop colorée pour pouvoir servir à l'analyse mécanique des roches; elle présente une teinte rouge tellement prononcée que, sous une épaisseur de quelques centimètres, elle éteint à peu près toute radiation lumineuse.

La densité 3,36 que nous donnons ci-dessus n'est pas la densité de la solution amenée à saturation; par une évaporation ménagée dans le vide, on peut l'amener à une densité encore supérieure : nous n'avons pas étudié en détail cette question; car ce liquide, vu sa coloration, n'est susceptible d'aucune application pratique. Par évaporation dans le vide sec, cette solution devient presque sirupeuse; il se forme à la surface une croûte cristalline efflorescente, au-dessous de laquelle s'effectue la cristallisation.

Les cristaux de tungstoborate de cobalt sont assez difficiles à obtenir; il faut opérer sur de très grandes masses de solutions pour en obtenir d'assez bien formés. Ils sont assez difficilement déterminables et souvent groupés, à formes arrondies. Une fois même, nous avons obtenu une macle adventive tout à fait analogue à celle du gypse. Ils appartiennent au système du prisme clinorhombique et

sont assez difficiles à déterminer par suite des irrégularités que présentent leurs faces.

Voici les angles que nous avons pu observer et l'indication des notations probables des faces (*fig.* 5 *bis*) :

M — M.............	60°
$g^1 - e^1$.............	112.40
M — g^1.............	120
$e^1 - e^1$.............	134 environ.

Les angles plans de la face g_1 sont voisins de 90°. Il est d'ailleurs à remarquer que, malgré leur éclat et leur aspect quasi adamantin, la plupart des borotungstates sont assez malaisés à déterminer au goniomètre.

Pour déterminer le cobalt dans ce sel, nous avons employé le procédé de Pisani (précipitation à l'état de pyrophosphate de cobalt). L'anhydride tungstique a été déterminé par un dosage séparé. Le sel décrépite très vivement quand on le chauffe vers 100°; aussi faut-il avoir soin de le pulvériser avant de le dessécher. Ses cristaux, rouge-groseille, deviennent violets par la dessiccation à 165°, et bleu pâle par la dessiccation.

L'analyse de ce sel nous a donné les nombres suivants :

Matière.	TuO^3.	$2CoO, P^2O^5$.	CoO.	Aq.
1,227......	»	»	»	0,112
1,068......	0,8502	0,103		

Perte par calcination :

Matière.	Eau à 165°.	Perte par calcination.
1,251.........	0,111	0,051

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	Trouvé. 2.
$9TuO^3$.........	2088	79,34	79,60	»
$2CoO$..........	150	5,69	5,28	»
$5H^2O$..........	90	3,42	4,07	»
13 Aq...........	234	8,89	8,85	9,13
Bo^2O^3..........	70	2,66	2,19	»
Total......	2632	100,00	100,00	

Tungstoborate de nickel,


$9TuO^3, Bo^2O^3, 2NiO + 18Aq.$

Sel en prismes vert-pomme, d'une teinte assez foncée, probablement clinorhombiques. Ils sont à peu près indéterminables ; la plupart des faces sont courbes et, par suite, ne donnent aucune image. Sa solution, saturée à 19°, possède une densité de 3,32-3,34. Elle est fortement colorée en vert, et, sans être trop intense, cette teinte est cependant assez prononcée pour que l'on ne puisse se servir de ce liquide pour la séparation mécanique des éléments constitutifs des roches. Elle renferme alors environ 9 parties d'eau pour 91 parties de sel cristallisé, comme la solution de tungstoborate de cobalt, de densité 3,36, et ne fournit qu'une masse confuse quand l'on essaye de la faire cristalliser dans le vide. Elle donne des cristaux mieux formés quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée à l'air libre.

Il paraît pouvoir cristalliser en toutes proportions et, par suite, être isomorphe avec le sel de cobalt.

Il fond dans son eau de cristallisation vers 80°, et donne alors un liquide vert foncé dont la densité est supérieure à 3,6.

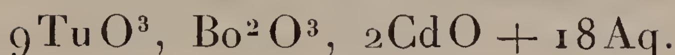
Il a été analysé par le même procédé que le tungstoborate de cuivre :

Matière.	TuO^3.	NiS.	NiO.	Aq à 165°.	H^2O par calcination.
1,185.......	0,937	0,082	0,0675	»	»
1,440.......	»	»	»	0,124	0,064

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
$9TuO^3$...........	2088	79,34	79,07
$2NiO$............	150	5,69	5,69
$5H^2O$...........	90	3,42	4,44
13 Aq.............	234	8,89	8,61
Bo^2O^3...........	70	2,66	2,19
Total........	2632	100,00	100,00

Tungstoborate de cadmium,



$9TuO^3, Bo^2O^3, 2CdO + 18Aq.$

Tables ou octaèdres orthorhombiques, excessivement solubles dans l'eau. 100 parties du sel se dissolvent à 17° dans moins de 8 parties d'eau.

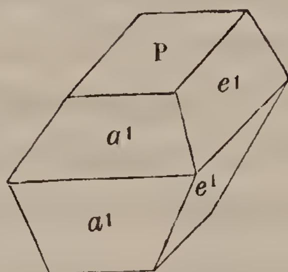
Il cristallise très aisément par évaporation de sa solution dans le vide. Exposée à l'air libre, elle cristallise par évaporation spontanée. Légèrement concentrée à chaud et abandonnée dans un endroit frais, elle abandonne, par simple refroidissement, des prismes anorthiques modifiés par des troncatures sur les arêtes latérales et appartenant à un sel renfermant une moindre proportion d'eau de cristallisation que les cristaux tabulaires ou octaédriques du système orthorhombique.

La solution saturée de tungstoborate de cadmium est d'un beau jaune clair, présentant la teinte de la belle huile d'olive. Sa densité à 19° est 3,281 (non corrigé) : le pyroxène des Açores flotte à la surface de la solution.

Tel quel, ce liquide peut servir à effectuer un grand nombre d'analyses immédiates de roches. Si on l'évapore doucement par concentration au bain-marie, il augmente de densité : quand on arrête la concentration au moment où un fragment de péridot nage à la surface et qu'on laisse refroidir, on obtient une abondante cristallisation. On peut ainsi, par concentrations successives, faire cristalliser la liqueur jusqu'à la dernière goutte. Simplement égouttés sur un entonnoir, ces cristaux fondent dans les eaux de cristallisation et la petite quantité d'eau mère qui les imprègne, à une température comprise entre 75° et 80°, en donnant un liquide de densité supérieure à 3,6. La solution de tungstoborate de cadmium est éminemment propre à l'analyse mécanique des roches ; on trouvera plus loin des indications sur ses applications. Ce sel cristallise en tables ou en octaèdres orthorhombiques,

par évaporation spontanée ou dans le vide; ils sont souvent striés et portent des faces courbes qui les rendent très difficilement déterminables. Ces octaèdres orthorhombiques se confondent entièrement avec des octaèdres quadratiques (*fig.* 8).

Fig. 8.

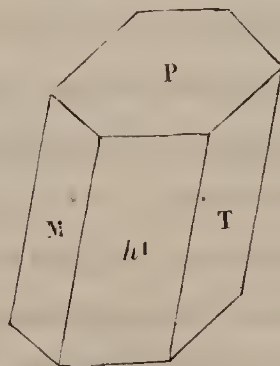


$P - a^1$	121°.00′	environ.
$a^1 - a^1$.	118.00	—
$a^1 \wedge a^1$................	62.00	—
$P^1 - e^1$................	121.00	
$a^1 - e^1$................	108.00	

Tels sont les angles des cristaux octaédriques.

Ces nombres concordent, aussi bien que le permet la difficulté des mesures, avec les résultats calculés.

Fig. 8 *bis*.



Par évaporation et refroidissement, la solution de tungstoborate de cadmium donne un deuxième hydrate cristallisé en prismes anorthiques, modifiés sur les angles

par les faces h_1; angle de la base sur l'axe : 46° 45 (*fig.* 8 *bis*). Il paraissent isomorphes avec le sel de calcium. On trouve quelquefois des cristaux bacillaires, presque complètement arrondis, et, pendant le refroidissement, il se dépose aussi des cristaux tabulaires, par suite de l'évaporation de la liqueur. Les cristaux en forme de prismes anorthiques hexagonaux paraissent se former par fusion et refroidissement à 75°.

Nous n'avons fait de ce sel qu'une seule analyse, encore n'y avons-nous pas dosé le cadmium; cependant la composition de ce produit nous paraît hors de doute.

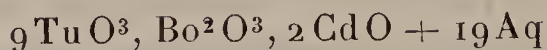
Matière.	TuO^3.	Aq.	Perte par calcination.
1,074.........	»	0,104	0,039
2,217.........	1,675	0,202	»

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
$9TuO^3$......	2088	76,26	75,77	»
$2CdO$.......	256	9,36	»	»
$5H^2O$.......	90	3,28	3,72	»
13 Aq........	234	8,54	9,11	9,69
Bo^2O^3.......	70	2,56	»	»
Total....	2738	100,00		

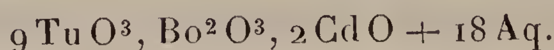
On remarquera que dans cette analyse la proportion d'eau trouvée est un peu plus forte que la quantité calculée. Dans l'un des dosages d'eau, la différence s'élève, pour l'eau chassée à 165°, à près d'une molécule : ceci est peut-être dû à ce que le tungstoborate de cadmium ne perd que très difficilement son eau par l'exposition à l'air libre. On ne peut tenter de le dessécher dans le vide sec, car alors il s'effleurit.

Quoi qu'il en soit, sa formule pourrait être aussi bien



$$9TuO^3, Bo^2O^3, 2CdO + 19Aq$$

que



$$9TuO^3, Bo^2O^3, 2CdO + 18Aq.$$

Tungstoborate de plomb.

Ce sel a été préparé en faisant réagir l'acide tungstoborique sur le carbonate de plomb. Il forme des paillettes cristallines très éclatantes et très réfringentes, appartenant au système du prisme clinorhombique.

Les axes optiques sont très écartés et dirigés suivant la grande diagonale g_1. Un clivage très facile paraît exister suivant cette grande diagonale.

Ces cristaux paraissent présenter tout un système de macles intérieures ; au microscope polarisant, on voit les lemniscates striées et discontinues.

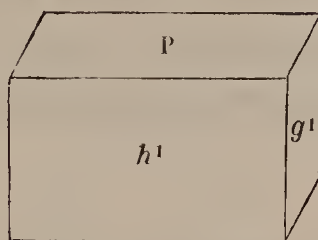
La solubilité de ce sel dans l'eau n'est pas très grande. Ce liquide paraît le décomposer : il se dépose une poudre blanche, probablement un métatungstate de plomb insoluble, quand on laisse refroidir sa solution chaude. Le liquide contient en solution un sel de plomb de composition différente de celle du sel primitif ; il contient moins de plomb et plus d'acide tungstique.

On évite cette décomposition en ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'acide azotique.

Nous avons obtenu un autre sel de plomb en soumettant à l'évaporation spontanée un mélange de solutions concentrées de tungstoborate monosodique et d'azotate de plomb. Il s'est alors produit des cristaux bacillaires, groupés, qui nous ont paru renfermer, outre l'acide tungstoborique et le plomb, de la soude et de l'acide azotique. Il est impossible de les purifier par cristallisation, car l'eau les décompose ; aussi n'avons-nous pas poussé plus loin leur étude.

L'observation cristallographique du tungstoborate de plomb nous a donné les nombres suivants (*fig.* 9) :

Fig. 9.



	Trouvé.		Calculé.
	° ′		° ′
$P - g^1$...........	90.00	*	90.00
$P - h^1$...........	90.00	*	90.00
$M - h^1$...........	93.30	*	93.30

Ces mesures se rapportent aux cristaux du sel non altéré par des cristallisations successives dans l'eau pure. Ce dernier nous a fourni des cristaux très voisins du précédent :

	Trouvé.	Calculé.
	° ′	° ′
$P - g^1$..........	90.00	90.00
$P - h^1$..........	90.00	90.00
$M - h^1$..........	91.50	91.50

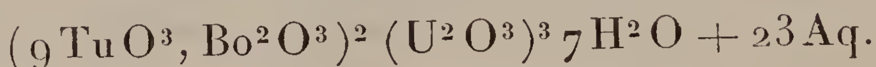
	Matière.	TuO^3.	$PbSO^4$.	PbO.	Aq à 165°.	H^2O par calcination.
1.	1,1337..	0,853	»	»	0,0690	»
	1,560...	»	0,316	0,2325	0,100	»
	1,482...	»	»	»	0,091	0,037
2.	1,085...	»	0,208	0,153	0,0722	»
3.	1,697...	»	0,325	0,239	»	»
4.	1,465...	»	0,280	0,206	»	»
5.	2,445...	»	0,473	0,348	0,151	»

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.	3.	4.	5.
$9TuO^3$....	2088	74,04	75,22	»	»	»	»
$2PbO$.....	446	15,81	14,90	14,10	14,09	14,06	14,23
9Aq.......	162	5,74	6,06	6,13	6,39	»	6,17
$3H^2O$.....	54	1,91	2,49	»	»	»	»
Bo^2O^3.....	70	2,48	1,33	»	»	»	»
Total....	2820	99,98	100,00				

Le sel, objet de l'analyse 1, avait subi une cristallisation dans l'eau acidulée par une goutte d'acide azotique. Les produits 2, 3, 4, 5 avaient subi deux cristallisations, pendant lesquelles il s'était séparé un produit floconneux, soluble dans l'acide azotique, ayant toutes les propriétés que M. Scheibler assigne au métatungstate de plomb.

Tungstoborate d'uranium



$$(9\,TuO^3, Bo^2O^3)^2\,(U^2O^3)^3\,7H^2O + 23\,Aq.$$

Il a été préparé par la double décomposition du sulfate d'uranium et du tungstoborate de baryum. On a ainsi obtenu une solution d'un beau jaune, présentant la fluorescence propre aux sels d'urane, qui a été concentrée par l'évaporation jusqu'à ce qu'un morceau de tourmaline rose, de densité 3,12, flottât à la surface de la solution refroidie, puis la masse a été abandonnée dans le vide sec. Il s'est formé un magma sirupeux, qui a été étendu d'eau, additionné d'acide chlorhydrique et soumis de nouveau à l'évaporation dans le vide. Il s'est déposé alors un sel en croûtes cristallines, formées de l'enchevêtrement de masses sphéroïdales radiées, qui a été purifié par cristallisations successives. Ce sel est excessivement soluble dans l'eau, et sa solution est très dense (densité supérieure à 3,10).

Pour l'analyser, on l'a traité après dissolution dans l'eau par l'azotate mercureux. Le précipité de tungstoborate mercureux a été séparé par filtration, et traité comme il a été dit ci-dessus pour le dosage de l'acide tungstique. Le liquide a été traité par un courant d'hydrogène sulfuré pour en séparer le mercure, puis évaporé à siccité, et l'uranium dosé à l'état de sous-oxyde d'uranium U^3O^4. Ce procédé n'est pas absolument rigoureux, mais donne pour ce métal des résultats d'une approximation très suffisante.

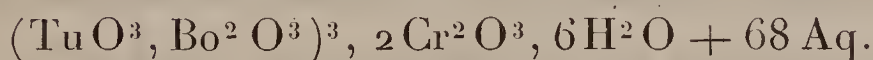
Matière.	TuO^3.	U^3O^4.	U^2O^3.	Aq à 165.	H^2O par calc.
2,339.........	1,737	0,3315	0,337	0,167	»
1,463.........	»	»	»	0,106	0,042

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé. 1.	2.
18 TuO^3......	4176	73,07	74,25	»
3 U^2O^3.......	864	15,10	14,39	»
7 H^2O........	126	2,20	2,87	»
23 Aq.........	414	7,24	7,25	7,14
Bo^2O^3........	140	2,39	1,24	»
Total......	5720	100,00	100,00	»

L'analyse de ce composé laisse fort à désirer, par suite des difficultés que présentent la séparation et le dosage de l'uranium; cependant on peut voir que la formule proposée offre un certain degré de vraisemblance.

Tungstoborate chromique



$$(TuO^3, Bo^2O^3)^3, 2Cr^2O^3, 6H^2O + 68 Aq.$$

Petites lamelles rhomboïdales violacées, indéterminables, très efflorescentes, agissant très vivement sur la lumière polarisée. Ce sel est tellement efflorescent qu'il est impossible de le séparer de son eau mère : il faut le dessécher entre des doubles de papier buvard et l'enfermer dans un flacon bien bouché.

Exposé à l'air, il s'effleurit en une masse verdâtre. Sa solution est très dense (D = 2,80), d'un vert noirâtre, cristallisant facilement par l'évaporation spontanée à l'air libre.

Matière.	TuO^3.	Cr^2O^3.	Aq à 165°.	H^2O par calcin.
1,507.........	»	»	0,184	0,061
1,812.........	1,410	0,0583	0,221	»

La quantité d'eau chassée à 165° correspond à 59 mo-

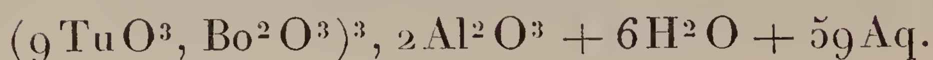
lécules environ ; 15 molécules d'eau ne portent qu'au rouge.

Ce sel devient d'un blanc verdâtre par dessiccation et jaune par la calcination.

Les nombres trouvés correspondent à la composition centésimale exprimée par le Tableau suivant :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
$27\,TuO^3$	6264	77,21	77,34
$2\,Cr^2O^3$	306	3,77	3,22
$15\,H^2O$	270	3,33	4,00
59 Aq	1062	13,09	12,14
$3\,Bo^2O^3$	210	2,59	3,30
Total	8112	99,99	100,00

Tungstoborate d'aluminium



$$(9\,TuO^3, Bo^2O^3)^3, 2\,Al^2O^3 + 6\,H^2O + 59\,Aq.$$

Sel en petits cristaux, d'apparence rhomboédrique, indéterminables, agissant très vivement sur la lumière polarisée. Il cristallise très difficilement au sein d'une solution presque sirupeuse, en une sorte de magma dont on peut séparer les cristaux en comprimant la masse entre des feuilles de papier buvard. Sa composition paraît différer de celle du sel de chrome : ils ne renferment pas la même quantité d'eau d'hydratation, autant du moins que nous avons pu en juger, car le sel de chrome, étant efflorescent, a été analysé après simple essorage de la masse entre des feuilles de papier de soie.

Matière.	TuO^3.	Al^2O^3.	Aq à 165°.
1,286	1,036	0,040	0,1312
2,1243	»	»	0,215

H^2O par calcination :

Matière.	CO^2.	Aq.	H^2O.
1,858	0,340	0,199	0,0788

ou, en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.	
$27\,TuO^3$	6264	79,79	80,58	»
$2\,Al^2O^3$..........	206	2,63	3,11	»
45 Aq............	810	10,32	10,20	10,71
$20\,H^2O$	360	4,58	4,24	»
$3\,Bo^2O^3$..........	210	2,68	1,87	»
Total.........	7850	100,00	100,00	»

Tungstoborate mercureux,



$$9\,TuO^3, 3\,Hg^2O, Bo^2O^3 + 14\,Aq\ (?).$$

Poudre jaune pâle, très dense, obtenue en précipitant une solution d'un tungstoborate soluble par l'azotate mercureux. Au microscope polarisant, on voit que cette poudre est formée d'une masse de petits cristaux qui s'éteignent parallèlement à l'axe.

Nous n'avons pu faire l'analyse complète de ce composé : nous y avons simplement dosé le mercure par distillation avec de la chaux sodée, l'anhydride tungstique par calcination et traitement à l'acide fluorhydrique dans l'appareil de Laurent.

Une calcination avec du carbonate de potassium sec nous a donné la perte totale en mercure, oxygène, acide carbonique et eau. De ces indications, nous avons déduit la formule proposée, qui est loin d'être établie avec certitude.

Le tungstoborate mercureux est, sinon complètement insoluble dans l'eau, du moins à peu près insoluble : sa solubilité dans ce liquide est de l'ordre de celle du carbonate de baryum.

Il est un peu plus soluble dans une solution azotique très étendue et froide (sa solubilité est alors $\frac{1}{20\,000}$), et à peine dissous en présence de l'azotate mercureux. Son véritable dissolvant est l'acide azotique, de densité 1,42,

bouillant : il en dissout $\frac{1}{1000}$; le sel se dépose par refroidissement sous forme de petits cristaux adhérents aux parois des vases. Desséché à 100°, le sel devient jaune. Si la dessiccation a lieu à une température plus élevée, il prend une teinte d'un jaune orangé.

L'analyse de ce sel nous a donné les résultats suivants :

Matière.	TuO^3.	Hg.	Hg^2O.	Aq à 165°.
2,178..........	1,258	»	»	0,024
3,020..........	»	1,012	1,052	»

Perte par calcination avec K^2CO^3 :

Matière.	$CO^2 + Hg^2O +$ Aq chassé.
1,974.................	1,055

en centièmes :

Corps dosé.	Calculé.		Trouvé.
$9\,TuO^3$...........	2088	57,08	57,80
$3\,Hg^2O$...........	1248	34,11	34,71
14 Aq.............	252	6,85	»
Bo^2O^3............	70	1,96	»
Total........	3658	100,00	»
$11\,CO^2 + 3\,Hg^2O + 14$ Aq.	992	54,23	53,44

Tels sont les composés de l'acide tungstoborique que nous avons préparés et analysés.

Nous avons en outre préparé un certain nombre de sels que nous allons décrire sommairement.

Tungstoborate de lithium.

Sel très difficilement cristallisable : par l'évaporation spontanée dans le vide sec, sa solution donne de gros cristaux, d'aspect clinorhombique.

Il est excessivement soluble dans l'eau. Sa solution possède une densité voisine de 3.

Tungstoborate de zinc.

Aiguilles brillantes, enchevêtrées, probablement clinorhombiques. Comme tous les sels de la série magnésienne, il est excessivement soluble dans l'eau. La densité de sa solution atteint 3,15.

Tungstoborate de didyme.

Octaèdres roses; plus souvent ce sel se présente en octaèdres basés.

Tungstoborate cérique.

La solution de ce sel possède une densité supérieure à 3. Il paraît incristallisable : quand on soumet sa dissolution à l'évaporation spontanée, elle abandonne des masses molles, en forme de chou-fleur, dont il est impossible d'extraire aucun produit défini.

Tungstoborate ferrique.

Ce sel est très difficilement cristallisable : sa solution, de couleur rouille très foncée, est très dense ($D = 3$ environ), mais tellement colorée qu'elle n'est susceptible d'aucune application.

Tungstoborate ferreux.

Ce sel ne paraît pas pouvoir être préparé à l'état de pureté : par la réaction du sulfate de protoxyde de fer sur le tungstoborate dibarytique, il se forme bien du tungstoborate ferreux, mais le protoxyde de fer réagit sur l'acide tungstique, la liqueur bleuit, et il se forme une très forte proportion d'oxyde bleu de tungstène, qui reste dissous, probablement à l'état de combinaison complexe.

Tungstoborate mercurique.

Ce sel est très soluble, mais sa solution ne paraît pas possèder une densité considérable. Il paraît cristalliser assez facilement. Il a été préparé par l'action de l'acide tungstoborique en excès sur l'oxyde jaune de mercure.

Tungstoborate de strontium.

Composé beaucoup plus soluble que le sel correspondant de baryum. Il n'a pas été autrement examiné.

Tungstoborate antimonieux et antimonique.

L'acide antimonieux et l'acide antimonique se dissolvent à l'ébullition dans une solution d'acide tungstoborique. Il se forme des composés cristallisables, qui paraissent jouer le rôle d'*acides minéraux complexes ternaires*. Nous n'avons qu'effleuré l'étude de ces composés.

SUR LA CAPACITÉ DE SATURATION DE L'ACIDE TUNGSTOBORIQUE.

L'acide tungstoborique paraît devoir être considéré comme bibasique. Il tend à former, le plus souvent, des sels à deux molécules de base. Nous n'avons pu obtenir qu'un sel à trois molécules, le tungstoborate mercureux; encore convient-il de faire observer que l'existence de ce sel ne prouve rien, vu la tendance de l'oxyde mercureux à former des sels basiques.

Les tungstoborates tribasiques des autres métaux paraissent ne pas exister. Quand on ajoute un petit excès de potasse ou de soude à du tungstoborate dipotassique ou à du tungstoborate disodique et qu'on porte à l'ébullition, il se forme un paratungstate, et il reste souvent du tungstoborate inaltéré.

La détermination de la capacité de saturation de l'acide tungstoborique est fort incertaine, tout comme celle des silicotungstates.

Les tungstoborates communiquent à la teinture de tournesol une teinte d'un rouge vineux très faible. La moindre goutte d'une liqueur alcaline titrée très étendue rétablit immédiatement la couleur bleue, mais quelques secondes après la coloration rougeâtre reparaît. Après addition d'une proportion considérable de bases, la teinte violacée ou rouge vineux ne reparaît qu'au bout d'un temps de plus en plus long, en sorte qu'on ne saurait dire quand la réaction est terminée.

Les tungstoborates à deux molécules de bases représentent pour nous les sels neutres, car si ces sels décomposent très facilement les carbonates alcalins, ils sont sans action à froid sur les carbonates de calcium et de baryum, et, en général, sur les carbonates insolubles. A l'ébullition, leur solution ne décompose pas non plus ces carbonates, à moins qu'on ne prolonge indéfiniment l'opération, auquel cas il se forme un tungstate neutre insoluble, et une portion du sel primitif, non décomposée, reste dans la liqueur.

DE L'USAGE DES TUNGSTOBORATES EN SOLUTION, ET SPÉCIALEMENT DE L'EMPLOI DE LA SOLUTION DE TUNGSTOBORATE DE CADMIUM POUR L'ANALYSE MÉCANIQUE DES ROCHES.

L'analyse mécanique des roches, base de la science pétrographique, est d'origine essentiellement française : elle est due à Berthier, qui, avec des moyens bien imparfaits et quelque sorte rudimentaires, a classé un grand nombre de roches d'après leurs éléments minéralogiques.

De nos jours la pétrographie a fait de très grands progrès, grâce aux travaux de M. Fouqué, professeur au Collège de France et aux recherches de MM. les professeurs

Rosenbusch, de Heidelberg, et Zirckel, de Leipzig; les procédés d'analyse mécanique ont été perfectionnés, la Micrographie et surtout la Micrographie optique sont venues au secours de l'analyse chimique.

On doit à M. Thoulet, alors préparateur au Collège de France et aujourd'hui chargé de cours à la Faculté des Sciences de Nancy, un procédé qui a rendu de notables services pour l'analyse élémentaire des roches : il consiste à employer, pour effectuer le triage mécanique des éléments, une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium, en d'autres termes une solution d'iodo-mercurate de potassium $Hg\dot{I}^2, K\dot{I}$.

Un pareil liquide, saturé, présente une densité de 2,77, et permet d'effectuer un certain nombre de séparations, celle du quartz et des divers feldspaths par exemple.

M. Goldschmidt, de Stuttgartt, a fait de la liqueur de M. Thoulet l'objet d'une étude spéciale des plus approfondies, et a démontré qu'on pouvait, en opérant avec des précautions minutieuses, obtenir, à l'aide d'une solution d'iodomercurate de potassium suffisamment concentrée, une liqueur de densité 3,17 à 17°. Mais il faut pour cela s'astreindre à tout un ensemble de précautions qu'il n'est pas toujours facile d'observer, faute de temps : pratiquement, il est très difficile d'atteindre la densité 2,90.

M. Church, savant anglais qui a appliqué en Angleterre la liqueur d'iodures à la séparation mécanique des roches, à l'époque où M. Thoulet faisait en France ses premières recherches et sans avoir connaissance de ses travaux, n'a jamais pu dépasser la densité 3,01, encore ne l'obtenait-il qu'avec beaucoup de difficultés.

Il était donc excessivement important d'obtenir un liquide de densité supérieure : il suffisait de gagner quelques dixièmes pour séparer la plupart des minéraux habituels, sauf les minerais.

M. Fouqué a bien voulu attirer notre attention sur cette

question, et nous a engagé à étudier les densités de nos solutions, dont quelques-unes lui paraissaient devoir nous permettre de pousser un peu plus loin la séparation des minéraux.

De toutes les solutions denses que nous avons obtenues, celle de tungstoborate de cadmium nous paraît la plus apte à l'analyse immédiate des roches.

Sa densité est 3,281; elle présente à peu près la teinte de la belle huile d'olive, est assez mobile, quoique un peu sirupeuse (elle présente à peu près la cohésion de l'acide sulfurique du commerce), enfin sa préparation est des plus faciles, très peu coûteuse, et elle est loin de présenter les propriétés toxiques de la liqueur d'iodures : cette dernière est extrêmement vénéneuse et attaque les doigts à la façon d'un véritable cautère. Il n'en est pas ainsi de celle que nous proposons ; on doit cependant la manier avec quelques précautions, les composés du tungstène étant en général vénéneux, et les tungstoborates possédant une saveur horriblement amère et tenace, dont il est difficile de se débarrasser la bouche par des lotions répétées à l'eau pure : nous ne saurions mieux la comparer qu'à celle de l'aloès.

L'emploi de la solution d'iodures permet à peine la séparation du quartz, et tout au plus celle des micas les moins denses.

Avec le tungstoborate de cadmium, on peut en outre effectuer la séparation des minéraux suivants :

	Densité.
Pyroxène	3,23 à 3,50
Andalousite	3,05 à 3,35
Amphibole	2,90 à 3,4
Tourmaline	2,94 à 3,3
Micas	2,70 à 3,10
Pennine	3 à 3,20

La plupart des minéraux de ces espèces peuvent être aisément séparés, sauf quelques rares échantillons de très

forte densité (quelques pyroxènes, et l'amphibole hornblende, par exemple). Mais on peut aller encore plus loin : si l'on emploie une solution chaude et saturée de tungstoborate de cadmium, on voit que la solubilité de ce sel croît notablement avec la température, en même temps que la densité de la liqueur augmente. Si l'on saisit le moment où un échantillon de péridot flotte à la surface du liquide évaporé au bain-marie et qu'on laisse refroidir, il se forme, par un séjour de vingt-quatre heures dans un endroit frais, une abondante cristallisation de tungstoborate de cadmium : il est très facile de séparer les cristaux et de les égoutter.

Ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation et dans la petite quantité d'eau mère qui les imprègne à la température de 75°-80°, et donnent un liquide assez mobile, de densité 3,7 au moins : le spinelle, le grenat pyrope flottent sur cette liqueur.

On peut même aller encore plus loin : en employant des cristaux bien séparés de leur eau mère et fondant un peu au-dessus de 80°, on obtient un produit fondu de densité supérieure à 3,75, et même à 3,8.

Le tungstoborate de cadmium en solution chaude et concentrée, ou fondu dans son eau de cristallisation, est le plus dense des liquides transparents et miscibles à l'eau sans altération qui puissent exister à une température moindre que 100°. Il est très facile de l'employer à l'analyse immédiate des roches, en employant l'appareil de M. Thoulet, enveloppé d'un manchon réchauffeur ou placé dans une de ces hautes étuves à air chaud que l'on trouve dans certains laboratoires.

Il importe de ne point chauffer ce sel à feu nu, car alors il y a déshydratation d'une partie de la masse et formation d'un dépôt au fond du vase où l'on opère.

On peut ainsi séparer, outre les minéraux que nous venons d'énumérer :

	Densité.
La cymophane	3,5 à 3,84
La staurotide	3,4 à 3,8
La disthène	3,55 à 3,61
La topaze	3,40 à 3,65
Le sphène	3,51
Le péridot	3,33 à 3,41

En résumé, avec le tungstoborate de cadmium, on peut obtenir des liqueurs présentant toutes les densités comprises entre 3,8 et 1.

Pour les densités comprises entre 3,3 et 3,8, on est obligé d'opérer à chaud, mais à une température inférieure à 80°, et la méthode que l'on peut employer permet de voir toutes les phases de l'opération. On n'a pas à craindre d'altérer les minéraux par l'action des réactifs employés, ou d'une température trop élevée.

On ne peut ainsi séparer certains minéraux que l'on rencontre encore assez fréquemment dans les sables et dans les roches, les minerais, et les minéraux de densité supérieure à 3,8.

Ce sont :

	Densité.
Le wolfram	7,10 à 7,55
La cassitérite	6,4 à 7,1
Le fer oligiste	5,24 à 5,28
Le fer oxydulé	4,94 à 5,18
Le fer titané	4,5 à 5,00
Le zircon	4 à 4,8
Le rutile	4,27
La brookite	4,12 à 4,23
Le grenat	3,15 à 4,30
Le corindon	3,90 à 4,16
La barytine	4,4

Pour de pareilles substances, on peut, sans aucun inconvénient, employer la méthode de M. René Bréon (emploi d'un mélange de chlorures de plomb et de zinc, en fusion à la température de 400°).

Ces substances ne sont aucunement altérées par l'emploi de ce mélange. Il n'en serait peut-être pas de même de beaucoup de silicates.

Indépendamment de ces autres avantages, l'usage du tungstoborate de cadmium paraît devoir être fort économique : la matière première employée pour sa préparation, le tungstate de sodium, est fourni à très bas prix par le commerce allemand, et il est très facile de régénérer la plus grande partie de l'acide borique employé.

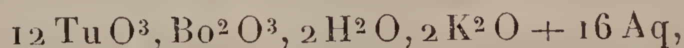
BORODUODÉCITUNGSTATES DE POTASSIUM.

Les deux acides borotungstiques que nous venons de décrire ne sont pas les seuls qui paraissent devoir exister.

En portant à l'ébullition des poids égaux de pentamétaborate monopotassique de Laurent ($Bo^5O^{10}KH^4 + 2H^2O$) dissous dans un grand excès d'eau et d'hydrate tungstique, et maintenant l'ébullition pendant plusieurs heures, l'hydrate tungstique se dissout. Par concentration et refroidissement, il se dépose : 1° de l'hydrate borique ; 2° un sel en aiguilles satinées, soluble dans l'eau, qu'on débarrasse de l'acide borique qu'il contient par des lavages à l'alcool et des cristallisations successives.

Ce sel rappelle par sa forme extérieure le tungstoborate dipotassique et le borotungstate tripotassique : il est stable, comme le premier, à l'ébullition en présence de l'acide chlorhydrique, mais, évaporé avec de l'acide chlorhydrique concentré et desséché à 100°, il laisse un résidu d'acide tungstique.

Nous n'entrerons point dans plus de détails sur ce sel : sa composition correspond à la formule



$$12TuO^3, Bo^2O^3, 2H^2O, 2K^2O + 16Aq,$$

formule établie d'après trois analyses.

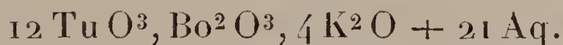
Une solution concentrée et chaude de ce sel, additionnée de chlorure de baryum et d'acide chlorhydrique, abandonne par refroidissement de gros cristaux octaédriques, présentant presque toujours la forme de cubo-octaèdres et appartenant au système quadratique : ces cristaux paraissent être, d'après trois analyses, un boroduodécitungstate double de baryum et de potassium :



$$12\,TuO^3, Bo^2O^3, 3\,BaO, K^2O + 28\,Aq.$$

Par la méthode de M. de Marignac on extrait du boroduodécitungstate dipotassique un acide qui se décompose en partie par la concentration à chaud en présence de l'acide chlorhydrique, en donnant un dépôt d'hydrate tungstique, et un produit qui probablement n'est autre que l'acide tungstoborique.

Enfin, des eaux mères de la préparation du boroduodécitungstate dipotassique nous avons pu extraire un sel en tables rectangulaires, dont jamais nous n'avons pu déterminer la reproduction à volonté. Ce sel est très soluble, décomposable à l'ébullition par l'acide chlorhydrique avec dépôt d'hydrate tungstique. Il possède la composition centésimale d'un boroduodécitungstate tétrapotassique, quoique probablement il appartienne à un autre genre. D'après trois analyses, sa composition serait représentée par la formule



$$12\,TuO^3, Bo^2O^3, 4\,K^2O + 21\,Aq.$$

ACTION DE L'ACIDE BORIQUE SUR LE PARATUNGSTATE D'AMMONIUM.

En traitant le paratungstate d'ammonium dissous dans l'eau par l'hydrate borique en excès et portant la liqueur à l'ébullition, puis laissant refroidir, il se dépose de l'hydrate borique et des polyborates d'ammonium, que l'on peut aisément séparer à la trompe. En continuant les con-

centrations et les cristallisations, il reste une eau mère très dense, qui perd continuellement de l'ammoniaque par la concentration, et qui, par le refroidissement, donne deux sortes de cristaux :

1° Des prismes obliques; 2° une masse saccharoïde formée de petits prismes s'éteignant parallèlement à leur longueur.

Il y a là encore deux nouveaux genres de borotungstates, contenant plus d'acide tungstique que ceux que nous avons décrits. Le temps nous a manqué pour en faire l'étude complète.

Pour terminer, nous signalerons un sel de baryum en prismes orthorhombiques : ce sel a été obtenu, d'abord adventivement, dans les eaux mères de la préparation du tungstoborate de baryum, mais nous avons reconnu depuis qu'il se produit toujours quand, à une solution bouillante et concentrée de borotungstate sodique incristallisable, on ajoute un grand excès de chlorure de baryum dissous dans l'eau bouilante.

Par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum en solution chaude, ils donnent des octaèdres et des cubo-octaèdres de tungstoborate dibarytique; nous n'avons pas analysé ce sel, dont nous nous réservons de compléter l'étude : il appartient à un genre de borotungs tates autres que ceux que nous avons énumérés.

CONCLUSIONS.

En résumé : 1° nous avons, le premier, signalé l'existence d'acides minéraux complexes, formés par l'union de plusieurs molécules d'acide tungstique et d'une molécule d'acide borique.

L'un de ces acides, l'acide borotungstique, n'a pu être isolé, mais nous avons décrit un certain nombre de sels.

Quant à l'acide tungstoborique, son existence a été établie, non seulement par sa préparation, mais encore par la préparation et l'analyse d'un très grand nombre de sels; la formule que nous lui avons assignée n'a pu être établie avec la même rigueur que celle des acides silicotungstiques de M. de Marignac, par suite de la difficulté et même de l'impossibilité qu'il y a à doser l'acide borique. Toutes nos tentatives pour doser ce corps sont restées infructueuses ; nous en avons été réduit à le déterminer par différence : nous n'avons en effet trouvé, quand il s'est agi de doser l'acide borique, que des méthodes à peu près qualitatives, et, malgré toutes nos recherches personnelles, nous avons été forcé de nous contenter de ce procédé de dosage par différence.

Ce n'est pas par une seule série d'analyses sur un ou deux sels, mais bien par une série d'analyses sur les sels, que nous avons établi les formules des acides borotungstiques; en semblable matière, l'analyse d'un sel isolé ne prouve rien, et les formules les plus diverses peuvent, pour un même sel, correspondre à des nombres à peine différents.

Les formules que nous avons assignées aux acides tungstoborique et borotungstique ont un très grand degré de probabilité, mais sont pour nous loin d'être certaines; aussi continuerons-nous l'étude de cette question et allons-nous nous occuper exclusivement, pendant quelque temps, de chercher un procédé de dosage un peu précis de l'acide borique, et surtout un procédé de séparation un peu précis des anhydrides borique et tungstique dans les acides minéraux complexes formés par leur union.

Outre les deux acides borotungstiques que nous décrivons, nous signalons l'existence de deux autres acides borotungstiques, dont nous compléterons plus tard l'étude.

2° Nous avons trouvé une application pratique très importante aux solutions denses que donne si aisément

l'acide tungstoborique et les divers tungstoborates, en employant la solution de tungstoborate de cadmium à l'analyse immédiate des roches; nous avons découvert une liqueur permettant de séparer facilement la plupart des minéraux constitutifs des roches les plus répandues, quand, avant nous, on était obligé, pour opérer le triage mécanique de substances aussi communes que les micas, les amphiboles, le pyroxène, d'employer des moyens détournés.

NOTE A.

La grande ressemblance, on pourrait même dire la quasi-identité des propriétés de l'acide tungstoborique et de l'acide silicotungstique nous ayant fort étonné, quoique nos analyses n'indiquassent pas de quantités notables de silice dans l'acide tungstoborique, nous avons fait appel à la haute autorité scientifique de M. de Marignac.

L'illustre chimiste de Genève a bien voulu analyser un échantillon d'acide tungstoborique que nous lui avions envoyé.

Cet acide provenait d'une préparation de tungstoborate de baryum à l'aide d'acide borique pur et de paratungstate de sodium.

Voici ce que nous a écrit à ce sujet M. de Marignac :

« 1° *Dosage de l'eau.* — L'acide, écrasé et séché à l'air libre jusqu'à ce que la poudre cesse de s'agglomérer sous le pilon, conserve ensuite un poids invariable, ainsi les dosages d'eau faits sur divers échantillons doivent donner des résultats constants.

» J'ai déterminé, soit l'eau chassée par dessiccation dans une étuve à 100°-110°, soit la perte ultérieure par calcination.

	1.	2.	3.
Eau chassée à 100°-110°	13,09	12,95	13,08
Perte par calcination	4,17	4,27	4,17
Eau totale	17,26	17,22	17,25

» J'ai toujours arrêté la calcination au rouge naissant, lorsque l'acide a pris une couleur orangé foncé à chaud, devenant jaune de soufre par refroidissement. Si l'on pousse la calcination plus loin, il y a une nouvelle perte assez faible, mais qui n'a pas de limites bien définies, et, comme l'acide prend une teinte verdâtre qui devient de plus en plus sombre, il est incertain si cette perte n'est pas due essentiellement à une réduction. Je crois peu à une perte d'acide borique, à moins d'une calcination très intense et très prolongée.

» Pour m'assurer cependant que la calcination poussée au rouge sombre était bien suffisante, j'ai mélangé de l'acide tungstoborique avec un poids déterminé de magnésie calcinée avec addition d'un peu d'eau.

» Puis j'ai desséché et calciné au rouge vif : la perte a été de 17,4 pour 100, ce qui ne s'éloigne guère des résultats précédents.

» 2° *Recherche de l'acide silicique.* — Dans quatre expériences, ayant pour but un essai de dosage de l'acide borique, j'ai fondu l'acide tungstoborique avec trois fois son poids de bisulfate de potasse. Le produit, digéré avec l'eau froide quelques heures, puis recueilli sur un filtre, a été lavé avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique.

» L'acide tungstique, ainsi séparé, s'est dissous presque complètement dans le carbonate d'ammoniaque, laissant seulement quelques flocons de silice dont le poids n'a pas dépassé $0^{gr},001$ pour 2^{gr} d'acide tungstoborique. »

» 3° *Recherche de l'acide borique.* — Ici, nous écrit M. de Marignac, je n'ai obtenu que des résultats incertains.

« En résumé, conclut M. de Marignac, l'ensemble de mes recherches sur votre acide tungstoborique ne me permet d'affirmer que les faits suivants :

» 1° Il ne renferme qu'une quantité insignifiante d'acide silicique, au plus 0,05 pour 100.

» 2° Il contient très approximativement 17,30 pour 100 d'eau, dont 13,05 sont chassés dans l'étuve à 100° ou 110°.

» 3° La recherche de l'acide borique par des méthodes que je considère comme fort incertaines m'a donné des résultats variant entre 1 et 2,6 pour 100.

» Il est curieux que les dosages de l'eau correspondent exactement à ceux que l'on observe pour l'acide silicotungstique, ce qui pourrait faire supposer une constitution analogue. Mais c'est une supposition qui ne pourrait se justifier que par une détermination plus exacte de l'acide borique, ou par une étude détaillée de la série des sels de l'acide tungstoborique. »

C'est cette étude détaillée qui fait l'objet de notre travail.

NOTE B.

Le tungstoborate de baryum présente non seulement la même forme cristalline que le métatungstate de baryum, mais de plus les deux sels sont *isomorphes*.

Avec quelques précautions on peut préparer une solution légèrement sursaturée de tungstoborate de baryum : si à cette solution on ajoute un cristal de métatungstate de baryum, le dépôt cristallin de tungstoborate se forme immédiatement, et cela sur le cristal de métatungstate.



LE CACAO ET LE CHOCOLAT;

Par M. BOUSSINGAULT.

Le cacaoyer existe dans les régions chaudes de l'Amérique, mais, lors de la conquête, on le cultivait seulement au Mexique, dans le Guatemala, le Nicaragua, là où les habitants étaient d'origine toltèque et aztèque. C'est de ces localités que, sous le règne de Montezuma, les Espagnols transportèrent cet arbre, d'abord aux Canaries, aux Philippines, ensuite sur le littoral du Venezuela et dans les Antilles. On préparait, avec les grains du fruit réduits en pâte, une boisson, le *chocolatl,* dont l'usage était général.

C'est un fait bien connu des planteurs, qu'il faut, autant que possible, établir une cacaoyère sur un terrain vierge; on a eu souvent des mécomptes en agissant autrement. Le cacaoyer exige un sol riche, profond, humide, de la chaleur. Rien ne convient mieux qu'une forêt défrichée, ayant une pente permettant l'irrigation. Aussi, toutes les plantations importantes offrent un aspect commun; on les rencontre dans les régions chaudes, abritées, à peu de distance de la mer ou près d'un torrent, sur les bords des fleuves. La culture du cacaoyer cesse d'être avantageuse à une température moyenne et constante de 24°. J'ai eu l'occasion de constater les résultats les plus défavorables à la base du Quindiu, dans une zone où le thermomètre, enfoncé dans la couche de température invariable, marquait 22°,8. L'arbre, en quelques années, avait une assez belle apparence, mais les fruits, peu développés, atteignaient rarement la maturité.

Lorsqu'un terrain est jugé propre à la culture, on commence par réserver ou par assurer un système d'om-

brage. A cet effet, si l'on défriche, on laisse debout quelques arbres feuillés, ou bien on plante des essences d'une croissance rapide, par exemple le bucare (*Erythrina umbrosa*), le bananier assez fréquemment : ces deux moyens d'abriter les jeunes pousses sont adoptés.

Au sud de l'Équateur, dans la province de Guayaquil, on procède directement à la plantation des graines, tandis que dans le Venezuela on les fait pousser dans des pépinières placées en un sol bien ameubli, présentant une série de petites buttes, dont les sommets sont élevés de $0^{m},20$ à $0^{m},25$, et dans chacune desquelles on dépose trois graines fraîches à une petite profondeur. Les semailles sont recouvertes de feuilles de bananier. Les graines sont mises en terre à une époque où l'on prévoit l'arrivée des pluies; s'il ne pleut pas, on arrose le matin au lever du soleil. La graine germe en huit ou dix jours. A l'âge de deux ans, le cacaoyer s'élève à environ 1^{m}; c'est alors qu'on l'écime en retranchant deux des branches supérieures.

Dans la vallée du rio Magdalena, où il y a d'importantes cacaoyères, les semis se font dans un terrain abrité par des feuilles de palmier. On transplante les plants lorsqu'ils ont six mois; aussi, dans une pépinière couverte, les arrose-t-on une fois par semaine, en versant de l'eau sur la toiture.

Le cacaoyer ne fleurit que bien rarement avant qu'il ait trente mois. Des planteurs détruisent ces premières fleurs, afin de ne laisser venir des fruits que dans la quatrième année, et cela dans les conditions climatériques les plus favorables, là où la chaleur moyenne est de 27° à 28°; dans les situations moins favorables, c'est-à-dire plus tempérées, il se passe souvent six années avant d'avoir les prémices d'un cacaoyer.

Il est peu de plantes dont la fleur soit aussi petite, et surtout aussi disproportionnée au volume du fruit.

Un bouton, que j'ai mesuré lors de son épanouissement, ne dépassait pas une hauteur de 0^{m},004; la corolle, de couleur de chair, portait dix follioles entourant cinq étamines d'un blanc d'argent. Les fleurs n'apparaissent pas isolément, mais en bouquets, sur le tronc à toute élévation, sur les branches mères; on en voit même sur les racines ligneuses rampant à la surface du sol.

Pour recevoir les plants élevés en pépinière, le terrain, convenablement ombragé par des bucares, par des bananiers, est d'abord débarrassé des mauvaises herbes. Des rigoles sont pratiquées pour faciliter l'écoulement des eaux.

Les plants sont alignés en allées dont la distance est variable, selon la nature du terrain, et, à ce sujet, il y a cette opinion admise par les planteurs, que dans les sols excellents l'espace laissé entre les arbres doit être plus grand que dans les sols de qualité inférieure. Ainsi, dans la vallée del Tuy, près Puerto Cabello, les cacaoyers sont à 5^{m} de distance sur les meilleures terres et à 4^{m} au plus sur les terres de moindre valeur. Aux Antilles, généralement moins fertiles que la *tierra firma,* on espace à 2^{m} ou 3^{m}; la raison de ces dispositions est dans le plus ou moins de développement que l'arbre prendra; dans un terrain fertile, ses branches s'étendront davantage; or il est peu de végétaux plus touffus; les feuilles ont de 0^{m},22 à 0^{m},24 de long et une largeur de 0^{m},05 à 0^{m},06.

Une fois le plant en croissance, on s'oppose, par l'élagage, à ce qu'il devienne trop branchu. Il arrive aussi que les branches tendent à s'abaisser : on les lie alors en faisceau autour du tronc, jusqu'à ce qu'elles aient repris la direction ascendante.

De la chute des fleurs à la maturité il s'écoule à peu près quatre mois. Le fruit ou cabosse, allongé, légèrement courbé, est divisé en cinq lobes; sa longueur approche de 0^{m},25; son plus grand diamètre près du point

d'attache est de $0^m,08$ à $0^m,10$; il pèse de 300^{gr} à 500^{gr}; sa couleur varie du blanc verdâtre au rouge violet; son péricarpe est sillonné de côtes longitudinales; à l'intérieur, la chair ou pulpe est blanche, rosée, aigrelette; généralement elle enveloppe vingt-cinq amandes blanches, huileuses, qui, en séchant, prennent une teinte brune superficielle. On reconnaît la maturité du fruit à sa couleur et à la facilité avec laquelle on le cueille. On fait, par an, deux récoltes principales, mais dans une grande culture on cueillette tous les jours, et il n'est pas rare de voir un arbre porter à la fois des fleurs et des fruits. Après avoir rompu la gousse, on retire les graines à l'aide d'un morceau de bois arrondi à l'extrémité, puis on les expose au soleil; le soir, on les rassemble en tas sous un hangar. Il s'y manifeste bientôt une fermentation active, qui serait nuisible si on la laissait accroître, car le cacao frais amoncelé s'échauffe fortement: aussi le matin on étale les graines à l'air.

100^{kg} de semences fraîches rendent 45^{kg} à 50^{kg} de cacao sec et marchand. Dans le Venezuela, un cacaoyer ayant dépassé l'âge de sept à huit ans en fournit annuellement $0^{kg},75$. C'est lorsqu'il est parvenu à l'âge de douze ans qu'il rapporte le plus : ainsi, dans le haut Magdalena, à Gigante, d'après Goudot, un arbre rend, par an, 2^{kg} de graine.

La culture d'une cacaoyère exige un personnel peu nombreux; un homme suffit pour surveiller mille arbres. Ce qu'on redoute le plus, ce sont les intempéries subites; ainsi, par un temps favorable, si les fruits, près de la maturité, reçoivent une ondée, ils tombent, parce que leurs vaisseaux s'imbibent et se rompent en subissant une turgescence; mais la principale occupation d'un majordome, c'est de défendre la récolte contre l'attaque des animaux.

Les singes, les cerfs, et particulièrement les oiseaux, re-

cherchent les gousses avec avidité; des bandes de perroquets planent incessamment au-dessus des plantations, et l'on ne réussit à les éloigner que par un bruit intense et continu, par un roulement de tambours entretenu du matin au soir. Dans un cacagual où je séjournai, à Tucupido, près Maracay, un esclave me disait : « Heureusement que les papagallos dorment toute la nuit. »

Le genre cacaoyer (*theobroma*) appartient à la famille des *Buttnériacées :* il comprend plusieurs espèces, dont la plus importante est le *theobroma cacao,* dont les caractères varient selon la provenance. On distingue dans le commerce : le *caraque* du Venezuela; le *soconusco* de Guatemala; le *maragnan* de l'Amazone; le *cayenne,* le *guayaquil,* etc.

Le cacao est décortiqué par la torréfaction opérée à une chaleur modérée. La coque devient friable et se détache aisément; on l'enlève par un vannage. En se torréfiant, la fève acquiert, comme celle du café, une odeur due à une infime proportion d'un principe volatil : c'est l'arome qu'on perçoit dans le chocolat.

De 100 parties de semences venant de la Trinidad, nous avons eu 12 de coques.

Les fèves du cacaoyer sont riches en principes nutritifs; indépendamment d'une forte dose de matière grasse, de beurre, on y trouve des substances azotées analogues à l'albumine, à la caséine; de la théobromine; des composés à constitution ternaire; ces éléments varient nécessairement en quantité d'après l'origine. Un habile chimiste, M. L'Hôte, a fait à ce sujet d'intéressantes observations sur les coques, le beurre, les substances azotées, les matières minérales (cendres), l'eau, contenues dans des produits que M. Menier avait mis à sa disposition.

Décortication.

100 de graines ont donné :

Provenances.	Coques.
Trinité	9,88
Puerto Cabello	13,21
Carupano	14,84
Para	10,39
Venezuela	12,45
Haïti	8,93
Martinique	8,97
San Yago	14,47
Guayaquil	10,32
Maragnan	11,27
Caraque	15,85

Amande décortiquée et privée de germe.

Dans 100 parties :

Provenances.	Eau.	Beurre.	Cendres.	Azote.	Albumi[illegible] calculé[illegible]
Guayaquil	6,50	40,10	3,75	2,38	14,9[illegible]
Carupano	6,50	47,70	3,35	2,18	13,6[illegible]
Puerto Cabello	7,00	40,36	3,75	2,18	13,6[illegible]
Puerto Cabello torréfié	5,00	45,23	3,65	2,19	13,[illegible]
Haïti	6,00	42,96	2,85	2,24	14,[illegible]
Trinité	6,50	48,93	2,95	2,23	13,[illegible]
Martinique	7,50	41,20	2,75	2,25	14,5[illegible]
Martinique torréfié	2,00	45,56	2,90	2,32	18,[illegible]
Para	6,20	37,13	3,15	2,09	13,[illegible]
Guayra	7,00	35,96	4,00	2,18	13,[illegible]
Guayra torréfié	4,60	49,26	3,70	2,20	14,[illegible]
Maragnan torréfié	4,20	45,80	2,75	2,22	13,[illegible]
San Yago	6,00	46,03	2,25	1,88	11,[illegible]
Caraque	4,20	51,50	4,00	2,16	13,[illegible]

L'azote dosé par M. L'Hôte appartenait à deux substances :

L'albumine, dont 100 parties en contiennent 16;

La théobromine, dont 100 parties en contiennent 31.

Les recherches sur la composition du cacao faites jusqu'à présent laissent à désirer; il est bon cependant d'en rappeler quelques-unes, bien que, aujourd'hui même, malgré les progrès de l'analyse, les résultats sont encore loin d'être satisfaisants.

D'après Payen, les cacaos mondés, mais non torréfiés, contiendraient pour 100 :

Beurre	48	à	50
Albumine	21	à	20
Théobromine	4	à	3
Amidon et glucose	11	à	10
Cellulose	3	à	2
Substances minérales	3	à	4
Eau	10	à	12
	100		100

Dans le cacao de Guayaquil, Mitscherlich a indiqué :

Beurre	45	à	49
Albumine	13	à	18
Théobromine	1,2	à	1,5
Amidon	14	à	18
Glucose	0,6		
Cellulose	6,0		
Substances minérales	3,5		
Matière colorante	3,0		
Eau	6,3		
	92,6		

Goudot a découvert, dans les forêts de Muso, une nouvelle espèce de cacaoyer qu'il a nommée *Montaraz*, portant des graines très petites, de forme tétraédrique. Le chocolat préparé avec cette fève est amer et aromatique; j'y ai rencontré un acide ayant les caractères de

l'acide tartrique. Dans le montaraz, séparé de sa coque, j'ai trouvé :

Beurre	53,3
Albumine	12,9
Théobromine	2,4
Gomme, acide tartrique	6,7
Cellulose, amidon, ligneux	9,1
Substances minérales	4,0
Eau	11,6
	100,0

Dans les substances minérales (cendres) du cacao décortiqué Letellier a dosé :

Acide carbonique	1,0
Acide phosphorique	29,6
Acide sulfurique	4,5
Chlore	0,2
Potasse	33,4
Soude	0,0
Chaux	11,0
Magnésie	17,0
Silice	3,3
Oxyde de fer	traces
	100,0

Ces analyses montrent que les principes contenus dans les graines de cacao consistent en :

Matière grasse, beurre,
Albumine,
Théobromine,
Amidon,
Glucose,
Gomme,
Cellulose,
Acide tartrique libre ou combiné,
Tannin,
Substances minérales.

On se bornera ici à rappeler les propriétés de quelques-uns de ces principes.

Matière grasse. — Ce corps, désigné en pharmacie sous le nom de *beurre,* est blanc, brillant, à cassure cireuse, fusible à 30°, solidifiable à 23°. A la lumière polarisée, il présente, sous le microscope, un assemblage de nombreux cristaux.

Suivant MM. Specht et Goessmann, il serait formé d'oléine, de palmitine et d'une très forte proportion de stéarine.

Ce beurre, quand il est pur, ne rancit pas; il possède l'odeur du chocolat, developpée en infime proportion durant la torréfaction ; on met en évidence la présence de cet arome en distillant avec de l'eau la graine torréfiée. Cette apparition d'une huile volatile dans les conditions qu'on vient d'indiquer rappelle celle de l'arome du café développé pendant le rôtissage, où il se forme au plus $\frac{1}{10000}$ d'une essence suave, soluble dans l'eau, et d'une odeur bien caractérisée.

Pour en extraire le beurre, la graine a été broyée avec du sable de Fontainebleau, puis on a traité par du sulfure de carbone.

Théobromine. — On l'obtient en traitant le cacao par l'eau bouillante et en précipitant la solution par le sous-acétate de plomb. L'excès de plomb séparé, on évapore à siccité, puis on fait bouillir l'extrait dans l'alcool ; par le refroidissement, la théobromine se dépose en une poudre cristalline; cette substance, peu soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, a une grande affinité pour le tannin : c'est ce qui rend son dosage difficile; les chiffres adoptés doivent être considérés comme approximatifs, mais sa présence a été constatée dans tous les cacaos examinés; on l'aperçoit en cristaux prismatiques dans le tegment de la graine, formé de cellules aplaties.

Amidon. — Est signalé dans les anciennes analyses

en proportion exagérée. La fève de cacao a ses cellules remplies de granules amylacés, ovales ou arrondis, d'un diamètre de $0^m,003$ à $0^m,01$, et perdant rapidement la teinte violette que leur communique l'iode.

Gomme. — On l'obtient en versant de l'alcool dans la solution aqueuse provenant du cacao privé de beurre; la gomme précipitée, desséchée à l'étuve, a l'apparence de la gomme arabique et, comme cette matière, elle donne de l'acide mucique lorsqu'on la traite par l'acide nitrique. Cette gomme mucique a été rencontrée par M. Pasteur dans les vins; elle entre dans la constitution des fourrages, où elle remplit le rôle de l'aliment combustible du lait, la lactose; elle dévie fortement le rayon polarisé vers la droite : $[\alpha]_j + 68^o,6$. Par l'incinération, cette gomme mucique laisse une cendre formée de phosphate basique de magnésie.

Cellulose soluble. — On la sépare du tissu ligneux et de corps mal définis, par l'action de la liqueur de Schweitzer, ou en la saccharifiant par l'acide sulfurique.

Coque. — La coque renferme les mêmes principes que la fève. Dans la coque entière, venant du vannage après la torréfaction, on a dosé :

Beurre	3,90	
Matière azotée	14,25	d'après azote 2,8
Gomme mucique	12,12	
Acide tartrique, tannin	5,05	
Cendres	6,89	
Ligneux, cellulose et matières indéterminées	45,61	
Eau	12,18	
	100,00	

Dans les localités où la fabrication du chocolat a pris de l'extension, la production des coques est considérable : aussi, ce résidu n'ayant presque aucune valeur, on l'emploie

quelquefois comme engrais. Dans les environs de Paris, on en a fait des briquettes fertilisantes, en y faisant entrer des matières fécales. On l'a aussi utilisé pour l'alimentation des moutons. Sa nature, du reste, justifie ces applications : une matière grasse; une substance gommeuse ayant une constitution rapprochée de celle du sucre; un principe azoté, en partie digestible et capable de donner par la putréfaction un agent assimilable par les plantes.

Dans l'amande décortiquée du cacao de la Trinidad, on a trouvé :

	Non torréfié.	Torréfié.
Beurre	49,9	54,0
Amidon, glucose	2,4	2,5
Théobromine	3,3	3,6
Asparagine	traces	traces
Albumine	10,9	11,8
Gomme mucique	2,4	2,5
Acide tartrique	3,4	3,7
Tannin	0,2	0,2
Cellulose soluble	10,6	11,5
Cendres	4,0	4,4
Matières indéterminées	5,3	5,8
Eau	7,6	»
	100,0	100,0

Le cacao décortiqué, légèrement grillé, séparé des germes par un triage, est la base du chocolat dont l'usage est aujourd'hui si répandu. On n'a pas à en décrire ici la préparation : il suffira de rappeler qu'on l'obtient en broyant entre des cylindres maintenus à une certaine température un mélange de cacao mondé de diverses origines, des variétés aromatiques plus ou moins onctueuses; lorsque la masse est convenablement amollie, on y introduit du sucre par portion, de manière à entretenir la mollesse de la matière. Le broyage étant opéré au moyen de cylindres ou de

cônes animés de différentes vitesses, roulant sur une plate-forme en granite; on fait tomber la pâte dans des formes en fer-blanc. Le chocolat, en devenant solide par le refroidissement, éprouve un retrait, de sorte qu'il sort facilement des moules; on l'enveloppe alors d'une feuille d'étain pour le livrer à la consommation.

L'adjonction du sucre au cacao explique bien la faculté nutritive du mélange; c'est évidemment un des aliments les plus promptement réparateurs.

Les Mexicains préparaient avec le cacao une pâte, le *chocolatl*, dans laquelle on faisait entrer un peu de farine de maïs, de la vanille et le fruit d'un piment. On broyait et moulait le produit à l'aide d'instruments qui ont été adoptés par les Européens. Les Indiens sauvages suçaient la pulpe douce et acidulée de la gousse du cacaoyer et rejetaient les graines, qu'on trouvait accumulées là où ils avaient bivouaqué.

Le P. Gili, en se fondant sur un passage de la *Monarquia indiana*, publiée par Torquemada, assure que les Aztèques faisaient l'infusion du chocolatl à l'eau froide.

Jusqu'au XVIe siècle, les voyageurs différaient beaucoup dans les jugements qu'ils portaient sur cette substance. Acosta considérait le cacao comme un préjugé; Humboldt remarque que ce jugement rappelle la prédiction faite sur l'usage du café. En revanche, Fernand Cortès en exagérait peut-être la valeur; celui qui en a bu une tasse, écrivait un page du conquérant, « peut marcher toute une journée sans prendre d'autre nourriture ». Je reconnais toutefois que, dans une expédition au loin, lorsqu'il est d'une impérieuse nécessité de réduire le poids des rations, le chocolat offre des avantages incontestables et que j'ai eu plus d'une fois l'occasion d'apprécier. En France, la nouvelle boisson eut des partisans et des détracteurs. On sait ce qu'en dit Mme de Sévigné dans une lettre adressée à sa

fille : « J'ai voulu me raccommoder avec le chocolat; j'en pris avant hier pour digérer mon dîner, afin de bien souper, et j'en pris hier pour me nourrir et pour jeûner jusqu'au soir : il m'a fait tous les effets que je voulais; voilà de quoi je le trouve plaisant : c'est qu'il agit selon l'intention. »

Le chocolat possède une qualité essentielle, celle de renfermer sous un faible volume une forte proportion de matières nutritives. Humboldt rappelle qu'on a dit avec raison qu'en Afrique le riz, la gomme, le beurre du shea aident l'homme à traverser les déserts; il ajoute que, dans le nouveau monde, le chocolat, la farine de maïs, lui rendent accessibles les plateaux des Andes et de vastes forêts inhabitées.

La fabrication du chocolat a fait en Europe de grands progrès. En examinant les produits des principaux établissements, on arrive à cette conclusion que, dans les chocolats loyalement préparés, il n'entre que du cacao et du sucre. Voici un Tableau contenant les résultats obtenus au Conservatoire des Arts et Métiers en soumettant à l'analyse des chocolats, les uns fabriqués à Paris dans divers établissements et les autres en Espagne, dans les usines de M. Matias Lopez. On doit faire observer que, dans les produits considérés comme de bonne qualité, le sucre, le beurre, l'albumine, les matières minérales, l'eau ont été déterminés avec précision. Le dosage du sucre a été exécuté après avoir éliminé la gomme appartenant au cacao et dont le pouvoir rotatoire très prononcé et dextrogyre aurait été une cause d'erreur dans l'estimation de la matière sucrée.

Quant aux autres substances, les difficultés qu'on éprouve à les isoler laissent certainement des incertitudes sur les nombres adoptés, mais ce qu'il importait, c'était d'en signaler la présence et la nature. L'arome, la saveur, l'odeur d'un chocolat dépendent particulièrement du choix

des matériaux entrant dans sa constitution et apportant des caractères que peut seul apprécier un dégustateur.

On ajoutera que les échantillons des chocolats examinés et dont on connaît la provenance sont conservés comme pièces pouvant servir à la vérification des analyses.

	Chocolats français.			Chocolats espagnols Lopez.		
	nº 1.	nº 2.	nº 3.	nº 1.	nº 2.	nº 3.
Sucre	59,07	57,47	56,34	54,00	41,40	41,40
Beurre de cacao	21,40	22,20	23,80	20,50	24,80	26,60
Amidon et glucose	1,83	1,83	0,97	1,33	1,84	1,74
Théobromine	1,26	1,33	1,43	1,89	2,64	2,50
Asparagine	indice	indice	indice	indice	indice	indice
Albumine	4,57	4,75	4,99	6,45	8,67	8,21
Gomme mucique	1,02	1,07	1,14	1,33	1,84	1,74
Acide tartrique	1,41	1,48	1,58	1,97	2,72	2,51
Tannin et matière colorante	0,20	0,20	0,20	0,07	0,15	0,14
Cellulose soluble	4,53	4,70	5,04	6,22	8,45	8,00
Cendres	1,79	1,75	1,87	2,43	3,23	3,06
Eau	1,22	1,28	0,98	1,51	1,20	1,33
Matières indéterminées	1,70	1,92	1,66	2,30	3,06	2,71
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les quantités du sucre varient notablement. A ce sujet, nous rapporterons les observations intéressantes transmises par un habile fabricant espagnol.

Les cacaos de Soconusco et de Caracas sont les plus estimés; celui de Guayaquil est recherché à cause de son prix moins élevé et de sa bonne qualité quand il a été conservé avec soin.

Voici, d'après M. Lopez, la composition des chocolats fabriqués dans son usine.

1. 25 libras de cacao de Guayaquil, après avoir été séparé des coques et germes

	Libras.
A pesé	19
Sucre brut	22
Chocolat obtenu	41

Pour 100, sucre 53,65.

	Libras.
2. Cacao de Guayaquil	16
Cacao de Caracas	9
Cannelle	0,7

	Libras.
Nettoyé, mélangé, a pesé	19
Sucre blanc	18
Chocolat obtenu	37

Pour 100, sucre 48,6.

	Libras.	
3. Cacao Caracas	18	non nettoyé
Cacao Guyaquil	7	non nettoyé
Sucre blanc	16	
Cannelle	0,7	
Chocolat obtenu	35	

Pour 100, sucre 45,7.

	Libras.
4. Cacao Caracas	25 non nettoyé.
Sucre blanc	14
Cannelle	0,7
Chocolat obtenu	33

Pour 100, sucre 42,41.

		Libras.	
5.	Cacao Caracas	18	non nettoyé.
	Cacao Soconusco	7	
	Sucre raffiné	13	
	Cannelle	0,7	
	Chocolat obtenu	32	

Pour 100, sucre 40,6.

Ces proportions de 42 et 41 parties de sucre sont précisément celles trouvées dans 100 parties de deux chocolats remis au Conservatoire par M. Lopez.

La quantité de sucre ajoutée au cacao est donc assez différente. Par exemple, d'après nos analyses et les synthèses indiquées par M. Lopez, on voit que dans 100 de chocolat il y a sucre de canne :

Fabriques de Paris	1	59,1
	2	57,5
	3	56,3
	4	55,1
Fabriques de Madrid	1	53,6
	2	48,6
	3	45,7
	4	42,4
	5	41,4
	6	41,4
	7	40,6

Les proportions de sucre étant très élevées, on a cru devoir rechercher ce qu'elles seraient dans des produits de qualités exceptionnelles, dans trois échantillons de diverses fabriques [1] :

---

[1] Ces chocolats étaient cotés à 10fr le kilogramme.

I. Chocolat de santé extra-fin.
II. Chocolat par excellence.
III. Chocolat surfin.
On a dosé pour 100 :

	Sucre.	Azote.		Matières azotées.
I..........	57,54	0,86	représentant	5,37
II.........	57,54	0,81	»	5,05
III........	53,49	1,00	»	6,28

Ce sont, à très peu près, les quantités de sucre rencontrées dans quatre des chocolats de choix dont la composition est insérée au Tableau ; il y a toutefois cette différence, que les chocolats de qualités exceptionnelles n'ont pas fourni la moindre trace de glucose.

Le chocolat I remis par M. Masson, et désigné comme chocolat de santé extra-fin, renfermait, pour 100 :

Beurre...........	21,60
Cendres..........	2,49
Eau..............	3,20

On peut donc exprimer sa composition par :

Sucre............	57,54
Cacao............	42,46
	100,00

Le développement de l'industrie du chocolat en France ressort d'un document dû à l'obligeance de M. Marie, membre de la Société d'Agriculture et Directeur du commerce extérieur : c'est un état des quantités de cacao importées depuis 1860 jusqu'en 1881.

Importation.

	Unité.	Taux d'évaluation.	Quantités.	Valeurs.
		fr		
1860	Kilog.	1,50	4716599	7074899
1865	Id.	1,55	6008812	9313659
1869	Id.	1,45	8249109	11961208
1875	Id.	1,43	8725420	12477351
1880	Id.	1,80	10766986	19380575
1881. Belgique			3	
Angleterre			784335	
Portugal			86123	
États-Unis, oc. Atlant.			96080	
Nouvelle-Grenade			1133963	
Venezuela			2629294	
Brésil			4435797	
Équateur			185391	20751747
Haïti	Id.	1,72	282827	
Poss. ang. d'Amér. N.			189118	
Poss. esp. d'Amér.			1484206	
Poss. holl. d'Amér.			105583	
Guadeloupe			202845	
Martinique			496820	
Autres pays			68863	
			12181248	

L'importation, qui était en 1860 de 4 706 599^{kg}, s'est élevé, en 1881, à 12 181 248^{kg}.

Par l'association de l'albumine, de la graisse, des congénères du sucre et la présence des phosphates, le cacao et le chocolat rappellent la constitution du lait, le type, suivant Prout, de tout régime entrant dans la nourriture de l'homme. Il est intéressant de comparer les deux aliments.

	Lait de vache pour 100.	Matières fixes du lait pour 100.
Albumine	4,0	29,4
Beurre	4,4	32,4
Sucre de lait	4,4	32,4
Phosphates, sels	0,8	5,8
Eau	86,4	»
	100,0	100,0

L'émulsion de chocolat varie nécessairement en consistance d'après le volume d'eau avec laquelle on la prépare; assez généralement on met un cinquième de chocolat : c'est la dose qu'on a employée dans un essai.

57gr,9 de tablettes n° 3, dont la composition est indiquée plus haut, ont donné 342gr d'émulsion dans laquelle il entrait :

	gr
Albumine	3,0
Beurre	14,0
Sucre	32,0
Sels, phosphates	1,0

L'albumine, déduite du dosage de l'azote, est calculée à l'état sec; elle représente un poids d'albumine humide, de viande, de 12gr à 15gr.

342gr de lait de vache auraient contenu :

	gr
Albumine	13,6
Beurre	15,0
Sucre de lait	15,0
Sels, phosphates	2,7

On voit que le lait est bien plus riche en matières azotées; il contient moins de sucre; le beurre est dans la même proportion.

Un chocolat dans lequel il y aurait une plus faible dose de matière sucrée procurerait une boisson d'une composition plus rapprochée de celle du lait. Ainsi, en Espagne,

d'après M. Lopez, l'émulsion est souvent faite avec 80gr d'eau et 32gr de chocolat.

Dans les 112gr d'émulsion il y aurait alors, conformément aux analyses II et III du Tableau :

	gr
Sucre	13,2
Beurre	8,2
Albumine	2,7
Phosphates, sels	1,0
Autres matières	6,9
	32,0

Dans tous les chocolats analysés, le poids du sucre a été égal et quelquefois supérieur à celui du cacao entrant dans leur constitution ; on en jugera par les dosages faits par M. L'Hôte sur des échantillons de pâtes, remis au Conservatoire par MM. Menier, Borel et Köhler.

Pâte de cacao.	Beurre.	Albumine.	Cendres.	Eau.
De la Martinique	55,0	13,1	2,5	4,0
De la Guayra	49,3	14,0	3,7	4,6
De Caracas	51,0	12,0	3,6	4,2
De la Trinidad	49,6	»	2,4	5,0
De Puerto Cabello	51,6	»	3,6	3,2
De Carapano	53,4	»	3,5	3,0
De Para	56,6	»	2,5	4,9
De Venezuela	51,0	»	3,2	5,0
De Para, grabeaux et tamisage	35,4	»	3,8	4,3
De Para, grabeaux purs	40,0	»	5,4	4,8

Prenant la pâte de cacao caraque, considérée comme le meilleur type, et dans l'état où M. L'Hôte l'a examinée, on a, pour sa teneur en beurre, en albumine et en phosphate :

Beurre	51,0
Albumine	12,0
Phosphate, sels	3,6
Sucre	0,0
Autres matières	33,4
	100,0

Ainsi, en mêlant à 100 de cette pâte 100 de sucre, on obtiendrait un chocolat renfermant :

Sucre	50,0
Beurre	25,5
Albumine	6,0
Phosphate, sels	1,8
Autres matières	16,7
	100,0

Ce serait à peu près la composition moyenne des chocolats français, I, II, III :

Sucre	57,6
Beurre	22,5
Albumine et bromine	6,1
Phosphate, sels	1,8
Autres matières	12,0
	100,0

Mais les chocolats analysés sont plus riches en sucre ; aussi, en incorporant à la pâte caraque 60 pour 100 de sucre, on aurait un chocolat formé de :

Sucre	60,0
Beurre	20,4
Albumine	4,8
Phosphate, sel	1,4
Autres matières	13,4
	100,0

C'est le chocolat I du Tableau dans lequel il y avait :

Sucre	59,1
Beurre	21,4
Albumine	4,6
Phosphate, sels	1,8
Autres matières	13,1
	100,0

Un mélange de 60 de la même pâte et de 40 de sucre donnera un chocolat formé de :

Sucre	40,0
Beurre	30,6
Albumine	7,2
Phosphate, sels	2,2
Autres matières	20,0
	100,0

composition approchant de celle du chocolat espagnol III.

La forte proportion du sucre entrant dans ces produits atténue nécessairement leur faculté nutritive. Aussi, dans l'Amérique méridionale, lorsqu'il s'agissait d'une expédition sur les fleuves ou à travers les forêts, on préparait le chocolat destiné aux approvisionnements avec 80 de cacao et 20 de sucre brut, composition représentée par :

Sucre	20
Beurre	41
Albumine	10
Phosphate, sels	3
Autres matières	26
	100

Un homme recevait par jour 60^{gr} de ce chocolat dans lesquels il y avait :

Sucre	12
Beurre	26
Albumine	6

C'était une utile addition à la ration, formée de viande de bœuf légèrement salée, séchée à l'air (*tasajo*), de ris, de biscuit de maïs ou de galettes de cassave.

On terminera en reproduisant quelques réflexions qui ont surgi sur le chocolat à l'Exposition internationale de la Grande-Bretagne.

On a fait remarquer que, parvenu à un certain état de civilisation, l'homme associe fréquemment à sa nourriture des plantes qui agissent sur son organisme à la manière des boissons fermentées. Comme le vin pris à dose convenable, ces aliments favorisent la digestion, surexcitent la mémoire, exaltent l'imagination et développent un sentiment de bien-être, sans donner lieu à cette réaction fâcheuse qu'occasionne souvent l'abus des liqueurs alcooliques.

C'est un fait curieux que les races humaines séparées par les plus grandes distances, n'ayant jamais eu de communications entre elles, préparent avec certains végétaux des breuvages excitants : le thé en Chine, le café en Arabie, le maté au Paraguay, le coca au Pérou, le cacao au Mexique; utilisant tantôt les feuilles, tantôt les graines de plantes dont les genres botaniques n'ont aucune analogie, mais, malgré cette différence, exerçant une même action sur le système nerveux, sur la digestion : c'est que, en réalité, il y a dans ces végétaux des substances possédant la constitution des alcaloïdes doués de propriétés semblables : c'est la caféine, dans les feuilles du thé; du maté, dans les semences du café; la cocéine, dans les feuilles de coca; la théobromine, dans les graines du cacaoyer. Ainsi, le Chinois, l'Arabe, l'Indien du Paraguay, l'Inca, l'Aztèque, étaient sous l'influence d'un même agent quand ils avaient pris leur boisson habituelle, dont l'usage est maintenant si répandu chez toutes les nations.

Sans doute les infusions de thé, de maté, de café, de coca ne sauraient être considérées comme des aliments. Les matières fixes qu'elles renferment sont en trop faibles proportions et elles n'agissent qu'en vertu de leur alcaloïde. Il n'en est pas ainsi du chocolat : c'est à la fois un aliment complet et un excitant énergique, puisqu'il approche, par sa constitution, de la nourriture par excellence, le lait. En effet, nous avons vu que dans le cacao il y a de la légumine, de l'albumine, de la viande

végétale associée à de la graisse, à des matières amylacées, sucrées, entretenant la combustion respiratoire, enfin des phosphates, matériaux du système osseux, et de plus, ce que le lait ne contient pas, de la théobromine et un arome délicat. Torréfié, broyé, mêlé au sucre, le cacao constitue le chocolat, dont les propriétés nutritives étonnèrent les soldats Espagnols qui envahirent le Mexique.

RECHERCHES SUR LA COMPRESSIBILITÉ DES GAZ;

Par M. E.-H. AMAGAT.

Dans mon dernier Mémoire sur la compressibilité des gaz (*Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXII, 1881), j'ai fait connaître les données nécessaires pour les calculs relatifs à la dilatation et à la compressibilité des gaz azote, éthylène, formène, acide carbonique et hydrogène, depuis la température ambiante jusqu'à 100° et pour des pressions comprises entre 40^{atm} et 420^{atm}.

Aux pressions inférieures, les expériences présentent des difficultés spéciales, tenant à la correction que nécessite, dès que la température s'élève un peu, la tension de vapeur mercurielle ; correction qui, lorsqu'elle porte sur des pressions de quelques atmosphères seulement, comporte une incertitude correspondant à une erreur considérable : il a donc fallu pour ces recherches adopter une méthode expérimentale totalement différente de celle qu'on avait suivie dans les expériences à haute pression; je me suis arrêté à la troisième de celles que j'ai décrites dans mon premier travail sur ce sujet (*Annales de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIX, 1873). Toutefois, ainsi qu'on le verra, j'ai dû faire subir aux appareils des perfectionne-

ments et des modifications considérables pour atteindre des pressions plus fortes que celles sous lesquelles j'avais alors opéré, c'est-à-dire entre 1^{atm} et 2^{atm}; je n'ai pas cru cependant devoir pousser les expériences par cette méthode au delà de 8^{atm}; on verra plus loin pour quelles raisons. Comme limite de température, j'ai opéré depuis la température ambiante jusqu'à 300°, mais j'ai seulement consigné les résultats définitifs depuis 50°; les expériences faites à la température ambiante avaient seulement pour but de contrôler la méthode, qui a en effet fourni dans ces conditions les résultats déjà connus avec une concordance très satisfaisante.

Dans la seconde partie de ce travail, j'exposerai de nouvelles expériences relatives à la compressibilité des gaz air, hydrogène et acide carbonique, raréfiés; cette question a déjà été traitée par MM. Mendeleef, Kirpitchoff et Emilian (*Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. II, 1874, et t. IX, 1876), par M. Siljerström (*Annales de Poggendorff*, avril et mai 1874) et par moi (*Annales de Chim. et de Phys.*, t. VIII, 1876). Ces diverses recherches ayant conduit à des résultats assez différents, j'ai cru devoir reprendre mes expériences, en me plaçant dans de bien meilleures conditions expérimentales, surtout en ce qui concerne la mesure des pressions, qui est toute la difficulté de la question. Enfin on trouvera à la suite une Note relative à une nouvelle forme de fonction $f(pvt) = 0$ pour les gaz, et à la loi de dilatation de ces corps sous volume constant.

Avant d'exposer ces nouvelles recherches, je crois devoir insister sur deux points relatifs à mes expériences sous forte pression, parce qu'elles ont été, quoique indirectement, l'objet d'observations qui, si elles étaient fondées, seraient de nature à faire naître des doutes sur l'exactitude des résultats auxquels je suis arrivé. En effet, dans une Note qui, par une coïncidence au moins singulière, se trouve placée précisément à la suite de mon premier Mémoire sur

ce sujet (*Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XIX, 1880), M. Cailletet affirme que les manomètres de verre, qui reçoivent la pression par l'intérieur seulement, se gonflent au point d'apporter dans la mesure des volumes des erreurs notables, et d'autre part que, même à la température ordinaire, l'oxygène est absorbé par le mercure assez rapidement pour rendre impossible toute détermination exacte de sa compressibilité. Or, dans les expériences décrites dans mon Mémoire, ainsi que dans toutes celles que j'ai faites depuis, les manomètres, analogues par leurs dimensions à ceux dont parle M. Cailletet, recevaient la pression par l'intérieur seulement; d'un autre côté, je donnais, dans le travail en question, précisément un Tableau de la compressibilité de l'oxygène. On comprend, dès lors, que j'aie dû examiner de près les faits signalés par M. Cailletet; j'exposerai ici rapidement les divers essais que j'ai faits à cet égard.

1° *Sur la déformation des manomètres de verre recevant la pression par l'intérieur seulement.* — Les manomètres que j'ai employés pour les hautes pressions ont de $0^m,010$ à $0^m,012$ de diamètre extérieur et de $0^m,001$ à $0^m,002$ de diamètre intérieur, suivant la pression à supporter; la partie libre qui porte la division a de $0^m,50$ à $0^m,55$ de longueur. Quelques-uns de ces manomètres ont supporté des pressions supérieures à 500^{atm}; d'autres, de mêmes dimensions, ont cédé sous des pressions beaucoup moins fortes. Des tronçons de manomètres de $0^m,10$ ou $0^m,15$, que j'ai employés dans plusieurs essais, m'ont paru plus résistants; cela peut s'expliquer de la façon suivante : il est impossible d'obtenir des tiges un peu longues et bien rectilignes; dans les parties où celles-ci sont tant soit peu cintrées, elles tendent à se redresser sous l'effort de la pression intérieure, comme la spirale d'un manomètre métallique. Il en résulte, par rapport au centre de la tige, un travail dissymétrique qui est de nature à favoriser la rupture

de celle-ci. Cette rupture se fait souvent d'une façon assez curieuse : la tige rompt assez régulièrement suivant une section normale, et la partie ainsi détachée se trouve fendue régulièrement sur toute sa longueur suivant une génératrice, sans éclats, sans projection et sans bruit.

Il est évident que, sous l'effort de la pression intérieure, ces tiges subissent un accroissement de volume; la question est de savoir si cet accroissement est négligeable ou non.

Voici comment j'ai procédé : dans la tige de l'un de mes manomètres, j'ai introduit entre deux colonnes d'eau une colonne de mercure d'une vingtaine de centimètres de longueur; puis, la pointe supérieure ayant été fermée à la lampe, j'ai placé le manomètre sur l'appareil comme pour les opérations ordinaires; le cylindre inférieur servant de réservoir à gaz était également plein d'eau. Dans ces conditions la colonne de mercure reste parfaitement en place sans se diviser; on a déterminé sa longueur au cathétomètre, puis on a exercé une pression d'à peu près 400^{atm}: la colonne de mercure a monté légèrement dans le tube, par suite de la faible quantité dont se comprime l'eau qui est à la partie supérieure; on a déterminé de nouveau sa longueur.

Dans ces conditions, il est évident que, si le tube se *gonflait,* comme le prétend M. Cailletet, la colonne de mercure se raccourcirait; or l'expérience montre que sa longueur ne varie que d'une quantité insignifiante. On ne peut pas la mesurer très exactement, parce que les ménisques se déforment généralement plus ou moins; elle ne m'a pas paru dépasser $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$ de millimètre; en admettant même $\frac{1}{2}$ millimètre, la mesure n'étant qu'approximative, on arriverait à peu près au $\frac{1}{400}$ de la longueur totale; encore faut-il tenir compte de ce que le mercure n'est pas absolument incompressible. Je ne donne ces nombres toutefois que comme des approximations très suffisantes, pour montrer que l'erreur due à la variation de volume est réellement extrêmement petite.

Depuis mes premières recherches, la question a été étudiée, en Angleterre, par Thomson et par Tait. Ce dernier savant a montré (*Proceedings of the royal Society of Edinburgh*, session de 1879-1880, p. 372 et suiv.) que, dans le cas de mes expériences, l'erreur due à l'accroissement de volume serait de $\frac{1}{1600}$ pour 150^{atm}; il a calculé depuis qu'à 430^{atm} il faudrait substituer au nombre 65 428, valeur du produit pv dans le Tableau de mes résultats avec l'azote, le nombre 65 544, correspondant à une différence d'à peu près $\frac{8}{10}$ d'atmosphère, soit, en chiffre rond, $\frac{1}{500}$ de la pression totale, ce qui confirme complètement le résultat de mes essais.

Je ferai remarquer que, dans ses recherches, Regnault avait déjà constaté qu'il n'y avait pas lieu de tenir compte de la déformation des manomètres. Les pressions étaient, il est vrai, beaucoup plus faibles, mais la section intérieure des tubes était incomparablement plus grande par rapport à leur épaisseur.

Ce premier point paraît donc réglé de façon à ne donner lieu à aucune objection sérieuse; passons au second.

2° *Sur l'absorption de l'oxygène par le mercure.* — Dans son Mémoire sur la dilatation des gaz, Regnault a dit formellement que le mercure, même à la température ordinaire, absorbe l'oxygène assez rapidement pour empêcher toute détermination exacte du coefficient de dilatation de ce gaz. C'est sans doute pour la même raison que, dans son travail classique sur la compressibilité des fluides élastiques, il n'a point fait connaître de résultats relatifs à l'oxygène. J'avais parfaitement présente à l'esprit l'observation de l'illustre physicien, lorsque j'ai tenté de déterminer la compressibilité de l'oxygène; mais, comme la méthode que j'employais me permettait de faire les expériences avec une grande rapidité, j'avais pensé que, grâce à cette circonstance, l'absorption pourrait être assez insignifiante pour permettre d'opérer avec une régularité satisfai-

sante. Les expériences n'ayant donné lieu, en effet, à aucune absorption, je n'ai point cherché d'autre explication, et c'est seulement après la Note de M. Cailletet que j'ai cru devoir examiner de près la question et me rendre compte des conditions dans lesquelles les expériences peuvent être faites avec exactitude.

J'ai spécialement disposé dans ce but un petit appareil de Pouillet dont l'un des manomètres contenait de l'oxygène parfaitement sec et pur et l'autre de l'azote. L'équilibre de température étant établi et le ménisque mercuriel ayant été amené, au moyen de la pompe, en regard d'un trait fait d'avance sur le manomètre à azote, on a tracé un second trait en regard du ménisque dans l'autre manomètre; l'appareil a alors été observé tous les jours pendant plus d'un mois, pendant lequel on a donné à la pression des valeurs très variables. Or, chaque fois qu'on a produit la coïncidence du ménisque sur l'un des traits, elle a toujours eu lieu en même temps sur le trait de l'autre manomètre : le ménisque était resté aussi brillant dans l'oxygène que dans l'azote, et sa flèche ne paraît pas avoir changé bien sensiblement; le manomètre à oxygène avait $0^{m},008$ de diamètre intérieur; depuis lors, j'ai varié les expériences et, en prenant les précautions convenables, je suis toujours arrivé au même résultat.

On pourrait peut-être objecter que l'oxygène pur est absorbé par le mercure, tandis qu'il ne l'est pas quand il contient certaines impuretés qui atténuent son action, une certaine quantité d'azote par exemple, et que ces impuretés existaient sans doute dans celui qui a servi à mes expériences. Cela ne me paraît point soutenable, à moins d'admettre des quantités énormes d'un gaz étranger, et je suis absolument certain de la pureté du gaz que j'ai employé. Sous ce rapport, j'ai pris toutes les précautions possibles : le manomètre, parfaitement propre et sec, était étiré vers ses deux extrémités et placé sur le trajet d'un courant d'oxy-

gène produit par la décomposition du chlorate de potasse pur, mélangé d'oxyde de manganèse également pur. Le gaz traversait une série de flacons laveurs et d'éprouvettes contenant de l'eau de potasse en dissolution et en morceaux humides, de l'acide sulfurique, puis de l'acide phosphorique; le manomètre était porté, pendant quelques instants, au rouge sombre pendant le passage du gaz, pour brûler les matières organiques apportées par l'atmosphère qui auraient pu y rester; puis, quand les essais faits sur le gaz recueilli à la suite du manomètre indiquaient qu'il était parfaitement exempt d'azote, on fermait à la lampe les parties étirées. On mastiquait alors le manomètre dans sa garniture, puis on le vissait sur le petit appareil de Pouillet, de manière que la pointe effilée de la partie inférieure allait se briser au fond de la pièce de fer, remplie elle-même, bien entendu, de mercure parfaitement pur et sec. J'ai donc été conduit à affirmer, malgré l'autorité aussi grande que légitime du nom de Regnault (*Comptes rendus,* 8 novembre 1880), que le mercure et l'oxygène purs et secs sont sans action l'un sur l'autre à la température ordinaire, pendant un temps infiniment plus que suffisant pour exécuter ces expériences.

Au surplus, voici un détail qui, je l'espère, finira de dissiper tous les doutes sur ce point : dans son grand Mémoire sur les chaleurs spécifiques des fluides élastiques, Regnault a intercalé les résultats de plusieurs séries d'expériences sur la compressibilité de quelques gaz. Ces expériences, postérieures par conséquent à celles qui ont été relatées au Mémoire cité plus haut, sont peu connues, probablement parce qu'elles sont noyées dans un Mémoire volumineux traitant d'un sujet différent; elles ne sont pas consignées dans les Traités de Physique, qui n'indiquent que les résultats relatifs à l'air, l'azote, l'hydrogène et l'acide carbonique. Je les avais moi-même complètement oubliées lorsque, ayant eu récemment l'occasion de consulter le

Mémoire en question, j'ai rencontré par hasard la page contenant précisément le Tableau relatif à la compressibilité de l'oxygène. Or Regnault y constate formellement que dans ces expériences le mercure a été sans action sur l'oxygène. Je transcris ses propres paroles (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 237) :

« Dans cette expérience, on a passé à plusieurs reprises du repère 400 aux repères 700 et 820, qui devaient servir au calcul des constantes de la formule, afin de constater si le mercure ne se combine pas avec une petite quantité d'oxygène en présence de ce gaz fortement comprimé. »

Le Tableau qui suit ces paroles montre qu'on est retombé successivement sur ce même repère 400, sous les pressions suivantes, exprimées en millimètres :

1037,52, 1037,48, 1037,70.

Il n'y a donc eu aucune absorption, et Regnault donne à la suite les valeurs des coefficients numériques de la formule empirique représentant la compressibilité de l'oxygène : il dément donc ainsi lui-même l'erreur qu'avait accréditée l'autorité de son nom, par suite d'une connaissance incomplète de ses œuvres. Non seulement on peut, contrairement à ce qu'on entend dire journellement, déterminer la compressibilité de l'oxygène, mais c'est Regnault lui-même, dont M. Cailletet invoque le témoignage, qui l'a fait. Voici pour le second point.

Depuis j'ai cherché à opérer à des températures plus élevées : j'ai pu faire des séries à 50° et même à 100°. Je ne voudrais pas affirmer que dans ces expériences l'absorption a été absolument nulle; à 100° le tube du manomètre s'était légèrement terni ; mais, dans tous les cas, l'absorption a été assez minime, pendant le temps d'une série, pour permettre d'opérer assez régulièrement.

Je transcris ici le Tableau des résultats que j'ai obtenus.

La seconde ligne horizontale contient les valeurs du coef-

ficient moyen de dilatation $\frac{v' - v}{v(t' - t)}$ entre 14°,7 et 100°,2;

La troisième et la quatrième, les valeurs de pv à ces deux températures sous les pressions inscrites à la première et exprimées en atmosphères.

Pressions...........	113,4	131,1	181,1	240,9	342,1	418,9
Coefficients de dilat.	»	0,00456	0,00469	0,00477	0,00443	0,00407
pv — à 100°,2........	»	6430	6515	6630	6911	7189
pv à 14°,7...........	4638	4626	4648	4711	4993	5336

Ces résultats sont conformes aux lois que j'ai déduites de ceux qui sont relatifs aux autres gaz : je n'ai pas à y revenir ici.

Avant d'exposer mes nouvelles recherches, je crois devoir compléter l'historique rapide que j'ai fait de cette question dans mon dernier Mémoire, en signalant un travail considérable qui ne m'était point alors parvenu. Les *Annales de Wiedemann* (fascicule IX, 1880) contiennent de nombreuses séries d'expériences de F. Roth, relatives à la compressibilité des gaz azote, acide sulfureux, acide carbonique, éthylène et ammoniaque. La température a été poussée jusqu'à 180° au moyen de la vapeur d'aniline; dans quelques séries, la pression s'est élevée jusqu'à 168^{atm}. L'appareil employé est aussi une modification de celui de Pouillet.



MÉMOIRE SUR LA COMPRESSIBILITÉ DE L'AIR ET DE L'ACIDE CARBONIQUE DE 1^{atm} A 8^{atm} ET DE 20° A 300°;

Par M. E.-H. AMAGAT.



Les tableaux numériques que j'ai donnés (*loc. cit.*) pour la compressibilité des gaz : hydrogène, azote, acide carbo-

nique, formène et éthylène, aux diverses températures jusqu'à 100°, ne commencent qu'à 40^{atm}. Pour les pressions intermédiaires, on pourrait les compléter en partie au moyen des résultats de F. Röth ou de ceux d'Andrews pour l'acide carbonique, en faisant les corrections relatives au manomètre à azote. Le présent travail a pour objet l'étude des pressions inférieures, dont la lacune ne saurait être comblée par les travaux en question.

Cette étude présente, ainsi que je l'ai déjà dit, des difficultés spéciales : la méthode expérimentale, qui a servi pour les fortes pressions, ne donnerait plus ici de résultats assez exacts ; il est évident en effet que la correction relative à la tension de vapeur du mercure, qui peut être négligée devant des pressions considérables, conduirait à des erreurs très fortes pour des pressions de quelques atmosphères seulement, dès que la température s'élèverait un peu.

On pourrait, il est vrai, faire la correction, mais elle présenterait, je crois, de grandes incertitudes : cette correction suppose en effet que la vapeur mercurielle forme une atmosphère de densité constante, depuis la surface du mercure jusqu'au sommet du manomètre, et qu'on peut y appliquer la loi du mélange des gaz et des vapeurs saturées ; or rien de tout cela n'est certain, et, si l'on considère la valeur considérable qu'atteint la correction, pour peu que la température s'élève, on verra facilement que l'incertitude porterait sur des différences plus considérables que les écarts qu'il s'agit de déterminer. Dans le présent travail, les expériences ont été poussées jusqu'à 300° : la tension de vapeur du mercure serait alors, d'après Regnault, de 242^{mm}, et les écarts à déterminer sont de quelques millimètres seulement ; il est donc absolument nécessaire de disposer les expériences de manière que le contact du mercure et de la masse gazeuse ait lieu dans une partie non échauffée.

La disposition à laquelle je me suis arrêté est la troisième de celles que j'ai décrites dans mon travail de 1873 (*loc. cit.*). Toutefois, comme l'appareil avait été disposé alors pour opérer seulement entre 1^{atm} et 2^{atm}, j'ai dû lui faire subir des modifications importantes et changer complètement la manière d'opérer, notamment pour arriver à introduire le gaz sous une pression un peu forte, ce qui présente plus de difficultés qu'on pourrait tout d'abord le supposer.

Description de l'appareil et marche des expériences. — La méthode consiste en ceci : On introduit, dans un cylindre de verre du volume V, du gaz sous la pression P, qu'on mesure; on met ensuite ce cylindre en communication avec un second du volume V′ (sensiblement égal à V) et dans lequel on a fait un vide que je supposerai d'abord parfait; le gaz occupe alors un volume $V + V'$ sous une pression P′, qu'on mesure aussi. La valeur de $\frac{(V + V')P'}{PV}$ est précisément ce qu'on se propose de déterminer; cette méthode, simple en apparence, présente, au point de vue expérimental, des difficultés considérables. On peut en juger par la complication de l'appareil représenté *fig.* 1.

Les cylindres de verre épais contenant le gaz sont placés dans une chaudière de cuivre rouge K remplie d'huile, ils sont terminés par des tiges dont le trou est à peu près de $\frac{7}{10}$ à $\frac{8}{10}$ de millimètre de diamètre, lesquelles traversent les parois de la chaudière, à travers des boîtes à étoupes garnies d'amiante et de rondelles de liège; celui-ci noircit, mais l'ensemble forme un tout qui arrête bien l'huile, même à 300°. Le bout des tiges est mastiqué dans des garnitures métalliques, prolongées par de petits tubes de cuivre recuit, de même diamètre à peu près, et dont les extrémités sont reliées par des joints mobiles à deux tubulures d'une pièce de bronze qui en porte quatre autres, ainsi

que trois robinets R, R′, R″, travaillés avec le plus grand soin (¹).

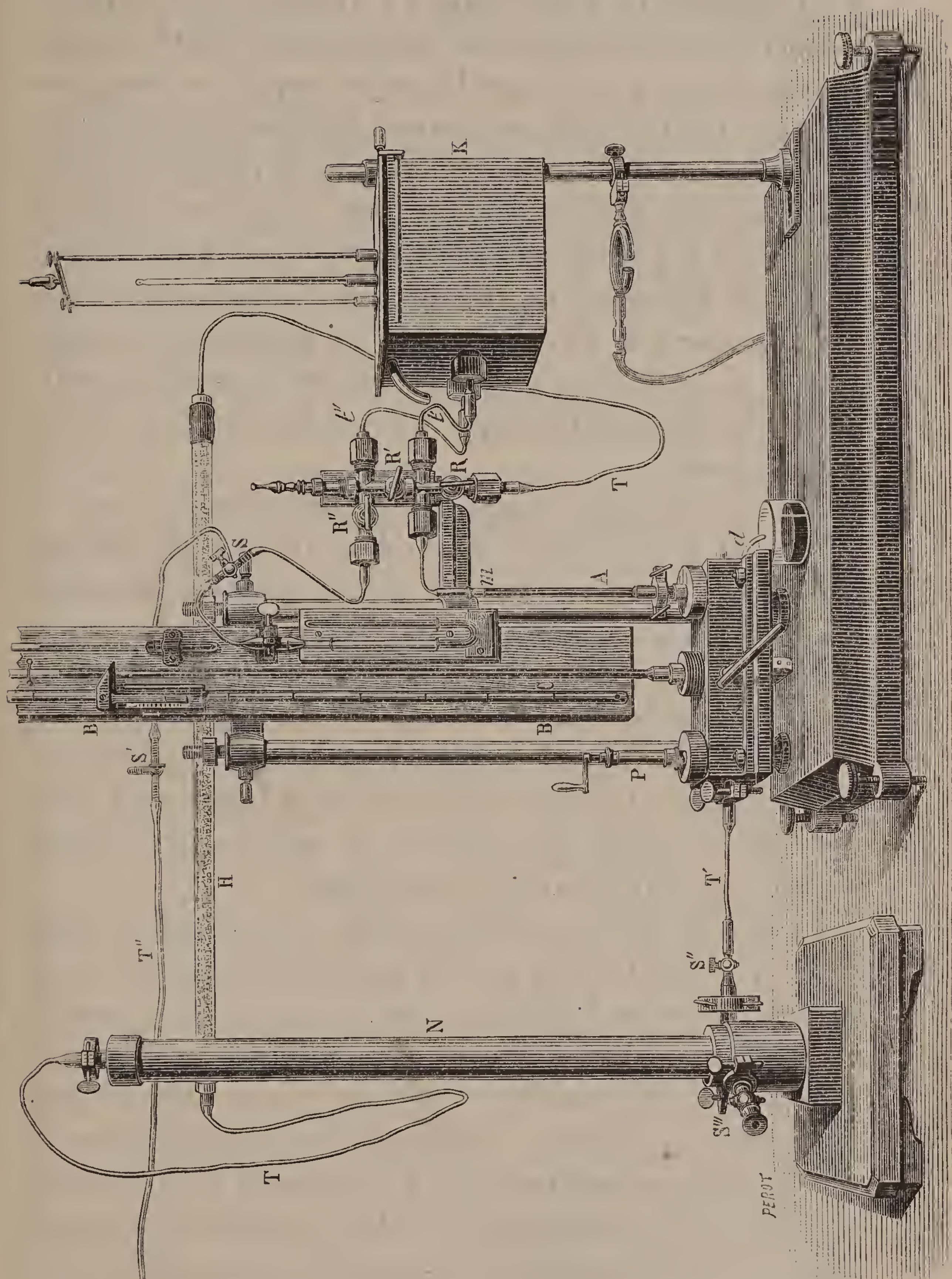


Fig. 1.

(¹) Cette pièce est, dans l'appareil, placée horizontalement; on l'a figurée verticale sur le dessin pour mieux en distinguer les détails

L'une des autres tubulures communique aussi, par l'intermédiaire d'un petit tube de cuivre, avec la petite branche A du manomètre à air libre. La tubulure qui porte le robinet R″ communique avec un petit manomètre tronqué par un tube de plomb, sur le trajet duquel se trouve un robinet à trois voies S, qui permet de faire le vide dans les cylindres par l'intermédiaire d'un tube de plomb T″, aboutissant à une machine pneumatique; un autre robinet à trois voies S′ permet de terminer le vide au moyen d'une pompe de Sprengel. La tubulure qui porte le robinet R communique par un dernier tube de plomb, sur le trajet duquel on a placé un long tube à acide phosphorique H, avec un réservoir cylindrique vertical en fer, vissé sur un socle en bois.

Par sa partie inférieure, ce réservoir communique, au moyen du tube de fer T′ muni d'un robinet S″, avec un petit bloc parallélépipédique de fer portant les deux branches du manomètre à air libre, ainsi que la petite pompe régulatrice P; ce bloc est vissé sur un plateau glissant le long de deux colonnes verticales, de manière qu'on puisse le fixer à la hauteur voulue. Le réservoir N porte encore à la partie inférieure deux tubulures à robinet dont une seule, S‴, placée à la partie antérieure, est visible : on verra plus loin leur usage.

La grande branche du manomètre avait 6^{m} (deux tubes de 3^{m}); elle est reliée par de petits colliers à une forte planche de même longueur, fixée en haut à une poutre et en bas à une traverse portée par deux colonnes de fer: sous la grande branche on voit la clef du robinet à trois voies dont la tubulure inférieure est recourbée sous le bloc de fer et se termine en *d*. Les mesures des différences de niveau du manomètre, pour les hauteurs dépassant la portée du cathétomètre, se faisaient au moyen d'un tube de laiton C fixé à la planche le long de la grande branche. Sur ce tube, divisé en parties de $0^{m},10$, se mouvait un curseur évidé B portant précisément $0^{m},10$, divisés en

millimètres et dont l'index horizontal glissait sur le tube du manomètre; des thermomètres échelonnés sur toute la hauteur permettaient de ramener la colonne de mercure à 0°.

Enfin la chaudière de cuivre K était garantie par une forte enveloppe de bois qu'on n'a pas figurée et qui, tout en préservant le reste de l'appareil contre le rayonnement, permettait d'obtenir plus facilement la constance de la température, dont l'uniformité était maintenue par un agitateur continuellement mû par une machine de Gramme fonctionnant comme moteur.

Relativement à la construction de l'appareil, en général, je ferai remarquer qu'aucun masticage n'est fait dans une pièce fixe : tout est disposé de manière à pouvoir démonter et nettoyer complètement l'appareil sans avoir une seule pièce à démastiquer; cela nécessite un nombre assez considérable de joints et de colliers à gorge, qui compliquent la construction, mais rendent l'usage de l'appareil infiniment plus facile et plus rapide. Pour prendre un exemple, la petite branche A du manomètre, au lieu d'être mastiquée directement, comme on le fait d'habitude dans la pièce qui porte le robinet à trois voies, est reliée par un collier à gorge à une seconde pièce vissée sur celle-ci, dont elle pourrait du reste faire partie et que traverse l'extrémité effilée du tube A qui plonge dans le mercure, de manière qu'il ne puisse jamais remonter de bulles d'air. Dans des conditions analogues, qui se rencontrent dans beaucoup d'instruments (appareils à prendre les coefficients de dilatation des gaz, voluménomètre, etc.), c'est la seule disposition commode, car le masticage direct des tubes sur la pièce est incommode et malpropre, et, d'un autre côté, en vissant sur celle-ci la garniture qui porterait le masticage, on n'est plus libre du serrage du joint, les tubes devant présenter en avant les génératrices qui portent les divisions ou repères. Il serait bien désirable de voir apporter

à ce genre d'appareils des améliorations qui s'imposent pour ainsi dire, et que l'habitude seule empêche d'introduire dans leur construction.

J'arrive maintenant à la manière de conduire les expériences.

L'appareil, ayant été séché suivant les moyens ordinaires, sur lesquels je n'insiste pas, est mis en communication par la pièce semblable à S‴ placée en arrière, à la base du réservoir N, avec un réservoir dans lequel on a comprimé le gaz à étudier : on comprend tout de suite, sans qu'il soit nécessaire d'insister sur le jeu des robinets, comment on peut faire le vide par R dans tout l'appareil et y faire rentrer le gaz comprimé à chaque fois, de manière à le purger complètement d'air. Cela fait, toutes les parties de l'appareil communiquant, sauf, bien entendu, la grande branche du manomètre, et la pression étant à près de 5^{atm} dans tout l'appareil, on refoule du mercure par S‴ et l'on tourne le robinet à trois voies du manomètre, de manière à mettre les deux branches en communication avec tout le reste de l'appareil. Continuant alors à refouler du mercure dans N, le gaz s'accumule dans le cylindre de verre antérieur, R′ ayant été fermé, et sous une pression continuellement indiquée par le manomètre. Grâce à ce que le gaz avait été introduit au début sous une pression d'à peu près 5^{atm}, le niveau du mercure, qui est le même dans H et dans N′ reste au-dessous du repère m quand on atteint une pression de 8^{atm}; on ferme alors le robinet R : l'appareil est chargé.

Il faut maintenant faire le vide dans le second cylindre, d'abord au moyen de la machine pneumatique, puis avec la pompe de Sprengel si l'on désire le compléter ; dans le cas où il n'y a pas lieu de négliger la pression restante, on lit celle-ci avec un cathétomètre, au manomètre tronqué, R″ étant ouvert.

Pendant ce temps, un aide rend aussi constante que pos-

sible la température du bain d'huile. Pour arriver à une température bien stationnaire, il faut que cet aide, qui suit dans un viseur les indications du thermomètre du bain, en même temps qu'il règle l'arrivée du gaz au brûleur circulaire au moyen d'un robinet qu'il a sous la main, ne soit continuellement occupé qu'à cette opération ; avec un peu d'habitude on arrive à maintenir assez longtemps la température constante à moins de $\frac{1}{10}$ de degré ; quand cette condition est remplie, on amène le ménisque sur le repère m au moyen du régulateur P ; S″ étant fermé, on prend la différence des niveaux au manomètre à air libre, soit au cathétomètre, soit avec le curseur : on lit les thermomètres de la colonne, et la première phase de l'expérience est terminée.

Il faut maintenant fermer R″ et ouvrir R′, pour que le gaz se répande dans les deux cylindres ; mais, avant cela (après avoir pris définitivement la pression au manomètre tronqué), il faut d'abord intercepter la communication avec la grande branche du manomètre, sans quoi le mercure serait évidemment refoulé dans les cylindres. En même temps, on fait écouler du mercure de la grande branche jusqu'au niveau nécessaire pour produire une pression légèrement inférieure à celle sous laquelle le gaz va se trouver dans les deux cylindres, qu'on connaît toujours d'avance approximativement. On ouvre alors R′, après avoir fermé R″ : le gaz se répand dans les deux cylindres ; on met les branches du manomètre en communication entre elles et avec P : l'équilibre s'établit. Pour ramener sur m le ménisque qui est actuellement au-dessous, on ouvre avec précaution S″ ; la pression du gaz restée en N chasse régulièrement et doucement le mercure dans les deux branches ; on arrête quand on a presque atteint le repère M et l'on finit la coïncidence avec le régulateur : alors, la température étant de nouveau constante et exactement celle de la première phase de l'expé-

rience, on détermine de nouveau la pression et l'on a tous les éléments nécessaires pour faire le calcul de l'expérience.

L'appareil se trouve du reste alors tout chargé pour opérer en commençant par la pression qu'on vient de déterminer et qui est à peu près de 4^{atm}, puisque la charge initiale était de 8. De même, après la seconde opération, l'appareil sera prêt pour commencer sous une pression d'environ 2^{atm}, et finir à peu près sous la pression normale.

J'ai dû nécessairement passer sous silence une foule de détails et de précautions que la pratique seule peut indiquer ; ces expériences sont du reste extrêmement pénibles : elles exigent le concours continuel de trois personnes et une attention non interrompue; car la moindre fausse manœuvre dans le jeu des robinets peut faire rentrer le mercure dans les cylindres et entraîner une perte de temps considérable.

Calcul des expériences. — Le calcul des expériences paraît tout d'abord présenter quelques difficultés, à cause de la masse de gaz qui reste en dehors du bain d'huile, quoiqu'on l'ait rendue aussi petite que possible. J'ai tourné la difficulté par l'artifice suivant : considérons cet espace nuisible comme formé de deux parties séparées par le robinet R′ et cherchons d'abord à rendre ces deux moitiés aussi égales que possible. On a vissé pour cela sur la sixième tubulure une pièce portant un petit tube de verre, dont on règle le volume par tâtonnements, de manière à faire exactement la compensation. Quand cette condition est réalisée, il est facile de s'en assurer; pour cela on isole les cylindres de verre de l'espace nuisible en bouchant l'extrémité des tubes t, t' avec un peu de mastic fusible qu'on enlève ensuite facilement, et l'on répète une expérience analogue à celle qui a été décrite plus haut : si les deux parties de l'espace nuisible sont bien égales, la pres-

sion doit diminuer exactement de moitié quand on ouvre le robinet R'. Quand il en est ainsi, il est évident que la masse d'air qui, dans la première phase des expériences, remplit la première moitié de l'espace nuisible, est la même que celle qui, dans la seconde phase, remplit l'espace entier, et il n'y a pas lieu de s'en préoccuper. Cette condition, qui revient à appliquer la loi de Mariotte à l'espace nuisible, est toujours suffisamment remplie, à cause de la petitesse de celui-ci, devant le volume des cylindres.

Les deux cylindres jaugeaient, l'un 278,78 et l'autre 278^{gr},26 de mercure : ils étaient donc presque rigoureusement égaux, condition que le raisonnement qui précède suppose aussi exactement remplie.

Si l'on appelle, comme on l'a déjà fait, V et V' les volumes des cylindres, P et P' les pressions aux deux phases de l'expérience, p la pression restante quand on ne fait pas le vide avec la pompe de Sprengel, la valeur du rapport ordinaire $\frac{pv}{p'v'}$, est ici donnée par l'expression

$$\frac{(V+V')\left(P-p\frac{V'}{V+V'}\right)}{PV},$$

soit

$$\frac{(V+V')\left(P-\frac{p}{2}\right)}{PV},$$

si V' est sensiblement égal à V, comme cela a eu lieu en effet.

Dans plusieurs expériences j'ai poussé le vide assez loin pour pouvoir faire $p=0$; mais il faut un temps assez long pour obtenir ce résultat : j'ai, en général, préféré conserver le terme p, en me contentant d'un vide de quelques millimètres.

Résultats. — D'après ce qui a été dit sur la marche des opérations, chaque série d'expériences fournit les valeurs de trois rapports, sous des pressions initiales de 1^{atm}, 2^{atm} et 4^{atm} en chiffres ronds. Chaque série a été répétée, en général, pour une température déterminée, trois ou quatre fois et même plus.

Je ne me suis pas astreint toutefois à retomber, pour chaque série, strictement sur la même température ; il n'y a évidemment pas lieu ici de distinguer entre la valeur de $\frac{pv}{p'v'}$ à $200°$ par exemple, ou $201°$ et même bien plus : j'ai cependant opéré à $1°$ près sous les mêmes températures, qui sont données au Tableau, par conséquent, en chiffres ronds.

De même, pour rendre les résultats strictement comparables, il faudrait partir de pressions initiales rigoureusement égales, ce qui serait fort difficile ; en général, les différences sont assez faibles, surtout vu la petitesse des écarts cherchés, pour qu'on puisse attribuer la valeur moyenne des résultats à la moyenne des pressions initiales.

Quand les écarts sont un peu forts, la variation dans la valeur de $\frac{pv}{p'v'}$, qu'entraîne la différence de pression initiale, est due bien moins à la variation dans la compressibilité du gaz, qu'à ce que la différence entre les pressions extrêmes augmente avec la pression initiale (pour une même réduction de volume) ; mais ce n'est pas le cas des résultats dont voici maintenant le Tableau ; ils sont relatifs à une réduction de volume à moitié très sensiblement ; on avait en effet $\frac{V}{V'} = 1,9981$.

Air atmosphérique.

Température.	Pression initiale en mètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.	Moyennes. Pression initiale avec 2 décimales.	Moyennes. $\frac{pv}{p'v'}$.
100°...	0^m,6760	0,9987	0,68	0,9987
» ...	0,7236	0,9998	0,72	0,9998
» ...	1,3480	1,0003	1,40	0,9999
» ...	1,4419	0,9996		
» ...	2,6880	0,9993	2,78	0,9993
» ...	2,8766	0,9993		
281...	0,7139	0,9992	0,70	0,9996
» ...	0,7029	1,0006		
» ...	0,6930	0,9989		
» ...	1,4215	0,9990	1,41	0,9998
» ...	1,3990	0,9996		
» ...	1,3874	1,0007		
» ...	2,8384	1,0018	2,80	0,9986
» ...	2,7920	0,9965		
» ...	2,7678	0,9971		
290...	0,6935	0,9991	0,69	0,9991
» ...	1,3812	1,0001	1,38	1,0001

Acide carbonique.

Température.	Pression initiale en mètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.	Pression initiale avec 2 décimales.	$\frac{pv}{p'v'}$.
50...	0,7481	1,0033	0,74	1,0037
» ...	0,7499	1,0034		
» ...	0,7298	1,0039		
» ...	0,7372	1,0041		
» ...	1,4843	1,0078	1,47	1,0075
» ...	1,4880	1,0077		
» ...	1,4485	1,0068		
» ...	1,4588	1,0077		
» ...	2,9367	1,0151	2,91	1,0143
» ...	2,9472	1,0152		
» ...	2,8709	1,0137		
» ...	2,8864	1,0141		

Température.	Pression initiale en mètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.	Moyennes. Pression initiale avec 2 décimales.	Moyennes. $\frac{pv}{p'v'}$.
o	m			
100...	0,7058	1,0025		
» ...	0,7155	1,0024	0,72	1,0027
» ...	0,7199	1,0028		
» ...	0,7250	1,0029		
» ...	1,4022	1,0046		
» ...	1,4248	1,0052		
» ...	1,4295	1,0050		
» ...	1,4291	1,0046	1,43	1,0051
» ...	1,4741	1,0053		
» ...	1,4400	1,0056		
» ...	2,7831	1,0085		
» ...	2,8280	1,0089		
» ...	2,8365	1,0083	2,82	1,0085
» ...	2,8281	1,0085		
» ...	2,8588	1,0085		
» ...	2,9242	1,0097	2,92	1,0097
201...	0,7072	1,0009		
» ...	0,7063	1,0020		
» ...	0,7121	1,0002	0,71	1,0009
» ...	0,7176	1,0005		
» ...	0,7045	1,0008		
» ...	1,4032	1,0023		
» ...	1,4040	1,0022		
» ...	1,4161	1,0026	1,41	1,0025
» ...	1,4262	1,0025		
» ...	1,3975	1,0029		
» ...	2,7941	1,0045		
» ...	2,7962	1,0044		
» ...	2,8158	1,0036	2,80	1,0041
» ...	2,8857	1,0044		
» ...	2,7770	1,0034		
300...	0,7201	1,0003		
» ...	0,7287	0,9993	0,72	1,0003
» ...	0,7289	1,0006		

Température.	Pression initiale en mètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.	Moyennes. Pression initiale avec 2 décimales.	Moyennes. $\frac{pv}{p'v'}$.
300° ...	0,7280 m	1,0002		
» ...	0,7355	1,0009		
» ...	0,7261	1,0004	0,72	1,0003
» ...	0,6952	1,0005		
» ...	1,4341	1,0011		
» ...	1,4516	1,0019		
» ...	1,4507	1,0012		
» ...	1,4621	1,0018	1,43	1,0015
» ...	1,4434	1,0019		
» ...	1,3830	1,0010		
» ...	2,8571	1,0014		
» ...	2,8903	1,0017		
» ...	2,8909	1,0015		
» ...	2,8871	1,0021	2,87	1,0017
» ...	2,9099	1,0016		
» ...	2,8737	1,0017		
» ...	2,7543	1,0020		

Pour l'air atmosphérique, l'écart est sensiblement nul tant à 100° qu'à 281° et 290°, quelle que soit la pression initiale, car ses valeurs, les unes positives et les autres négatives, ne diffèrent de zéro que de quantités qui sont de l'ordre de grandeur des erreurs possibles.

Si l'on se figure les résultats représentés par des courbes construites comme celles que j'ai déjà données (c'est-à-dire en portant sur les abscisses des longueurs proportionnelles aux pressions, et sur les ordonnées les valeurs successives correspondantes de pv, pour une même masse de gaz), on obtiendrait, dans le cas actuel, des lignes sensiblement parallèles à l'axe des abscisses; il est certain qu'en poussant plus loin la pression ces lignes se relèveraient pour former des courbes dont les parties, sensiblement droites en question, sont simplement celles qui avoisinent le point où l'or-

donnée est minima, et qui présentent ici une courbure très peu prononcée. L'air, dans tous les cas, n'a pas atteint à 290° le cas où se trouve l'hydrogène dès la température ordinaire et même probablement bien au-dessous, c'est-à-dire où, dès les faibles pressions, $p\nu$ augmente continuellement avec la pression. Dans les calculs on pourra donc admettre sans erreur appréciable que, dans les limites actuelles de température et de pression, l'air suit rigoureusement la loi de Mariotte.

Pour l'acide carbonique les résultats sont plus variés. A 50° l'écart très sensible augmente nettement avec la pression initiale et est même sensiblement proportionnel à celle-ci; on a en effet les écarts suivants :

$$0,00371, \quad 0,0075, \quad -0,0143,$$

pour des pressions initiales qui sont très sensiblement entre elles comme 1, 2 et 4.

La courbe, construite comme il vient d'être dit, présenterait des ordonnées continuellement décroissantes : nous sommes donc dans la partie qui précède l'ordonnée minima; il en est encore de même à 100° et à 200°; la diminution de l'ordonnée serait seulement moins prononcée, les écarts étant beaucoup plus faibles, surtout à 200°. Enfin, à 300°, les écarts sont devenus très petits : ils paraissent encore augmenter quand la pression initiale passe de 1^{atm} à 2^{atm} et restent à peu près égaux quand elle passe de 2^{atm} à 4^{atm}, ce qui indiquerait qu'à cette température la pression pour laquelle l'ordonnée est minima est peu considérable.

Si l'on se reporte aux courbes du Mémoire déjà cité (p. 14), on verra que la pression correspondant à l'ordonnée minima, d'abord égale à 70^{m} de mercure à 35°, augmente progressivement avec la température et atteint 160^{m} à 100°; elle passe donc par un maximum et rétrograde vers l'origine des coordonnées, la température s'élevant

toujours, en même temps que l'ensemble de la courbe se relève et tend à devenir une ligne sensiblement droite.

Il paraît bien toutefois, d'après la lenteur avec laquelle les courbes se déforment quand la température s'élève, qu'il faudrait chauffer l'acide carbonique encore de plusieurs centaines de degrés et peut-être plus pour arriver au cas de l'hydrogène, de même qu'il faudrait vraisemblablement refroidir ce dernier gaz très considérablement pour qu'il prenne des écarts positifs : ce point serait intéressant à étudier.

Sous ce rapport, l'hydrogène paraît donc en avance d'une quantité très considérable non seulement sur l'acide carbonique, mais même sur les gaz qui se rapprochent le plus de lui, comme l'air, l'azote, l'oxyde de carbone.

Les résultats numériques du présent travail présentent un accord très satisfaisant avec ceux auxquels j'étais arrivé dans mes premières recherches entre 1^{atm} et 2^{atm}; j'avais trouvé, en effet, que l'écart de l'air était nul depuis 100°, et, pour l'acide carbonique, j'étais arrivé, pour les températures de 50°, 100° et 200°, aux écarts suivants :

$$0,0036, \quad 0,0023, \quad 0,0008.$$

Je trouve aujourd'hui, pour les mêmes températures, les nombres

$$0,0037, \quad 0,0027, \quad 0,0005.$$

On doit même considérer comme fortuit l'accord presque absolu des deux premiers nombres : il est impossible de compter sur une pareille approximation dans des recherches aussi difficiles, d'autant plus que pour l'acide carbonique mes premiers résultats avaient été obtenus par une méthode très différente que j'ai dû abandonner comme presque impraticable, et qui ne m'a fourni des résultats exacts qu'à cause du nombre énorme de déterminations dont j'avais pris la moyenne; car les résultats étaient beaucoup moins concordants que ceux du Tableau qui précède.

Je n'ai point cherché à construire de courbes relatives aux résultats que je viens de fournir; j'ai l'intention de déterminer d'abord les données relatives aux pressions comprises entre 8 et 40 atmosphères; j'aurais même déjà fait ces déterminations, si je n'étais sur le point de pouvoir disposer d'une colonne de mercure de 50^{m} installée dans des conditions exceptionnellement favorables à la facilité et à la précision des expériences; je pourrai en même temps étudier toutes les circonstances qui avoisinent le point critique, avec une précision bien supérieure à celle qu'il est possible d'obtenir en mesurant les pressions avec un manomètre à azote.

MÉMOIRE SUR LA COMPRESSIBILITÉ DE L'AIR, DE L'HYDROGÈNE ET DE L'ACIDE CARBONIQUE RARÉFIÉS;

Par M. E.-H. AMAGAT.

Ce sujet a été traité, ainsi que je l'ai déjà dit, par M. Mendeleef, par M. Siljerström et par moi. Le travail de M. Mendeleef a été écrit en langue russe et n'est connu en France que par le résumé très succinct qu'il en a donné dans les *Annales de Chimie et de Physique* (*loc. cit.*). Celui de M. Siljerström a été l'objet d'un résumé publié dans le *Journal de Physique,* par M. Potier : c'est par cette Note seulement qu'il m'est connu.

Dans les expériences de M. Mendeleef, le gaz était renfermé dans un vase partiellement rempli de mercure; en faisant écouler par un artifice convenable des quantités successives de mercure qu'on pesait, on pouvait connaître les volumes successivement occupés par le gaz sous des pressions qu'on déterminait à chaque fois; on obtenait ainsi une série de valeurs du produit pv, qui, d'après

M. Mendeleef, diminuent avec la pression, comme dans le cas de l'hydrogène, à partir d'une certaine pression qui, pour l'air, serait de $0^m,60$ de mercure.

M. Siljerström a suivi une méthode très différente, et qui paraît analogue à celle que j'ai décrite dans le Mémoire qui précède : le principe de cette méthode avait été indiqué déjà par Regnault. La masse de gaz à étudier étant enfermée dans un récipient de volume V sous la pression P, on fait communiquer avec un second récipient de volume V', où la pression (très petite) est P'; le gaz prend un volume V + V' sous une pression P'', et, si la loi de Mariotte est observée, on doit avoir

$$PV = \left(P'' - \frac{P'V'}{V + V'}\right)(V + V'),$$

d'où l'on tire facilement

$$\frac{V + V'}{V} = \frac{P - P'}{P'' - P'}.$$

Si le gaz ne suit pas régulièrement la loi de Mariotte, on aura

$$\frac{V + V'}{V} \lessgtr \frac{P - P'}{P'' - P'}.$$

Le second signe convenant au cas où les écarts sont négatifs, si le gaz de plus en plus raréfié tendait vers la loi de Mariotte, la valeur $\frac{P - P'}{P'' - P'}$ augmenterait quand la pression diminue et tendrait asymptotiquement vers la valeur fixe $\frac{V + V'}{V}$.

M. Siljerström pense, au contraire, que la valeur de ce rapport croît indéfiniment; cependant, ainsi que le fait remarquer M. Potier dans sa Note, le Tableau suivant de ses résultats paraîtrait au contraire plutôt indiquer que $\frac{P - P'}{P'' - P'}$ tend vers une limite fixe.

Valeurs de $\frac{P-P'}{P''-P'}$.	1,47209	1,47165	1,46887	1,46870	1,46122	1,46511
Erreur probable...	0,00012	0,00026	0,00065	0,00157	0,00249	0,00514
Limites extrêmes de P et P''.......	mm mm 759-352	mm mm 352-164	mm mm 164-77	mm mm 77-37	mm mm 37-18	mm mm 18-7

M. Siljerström arrive, comme conclusion, à considérer, comme état limite d'un gaz, un état dans lequel la densité serait nulle et la pression finie.

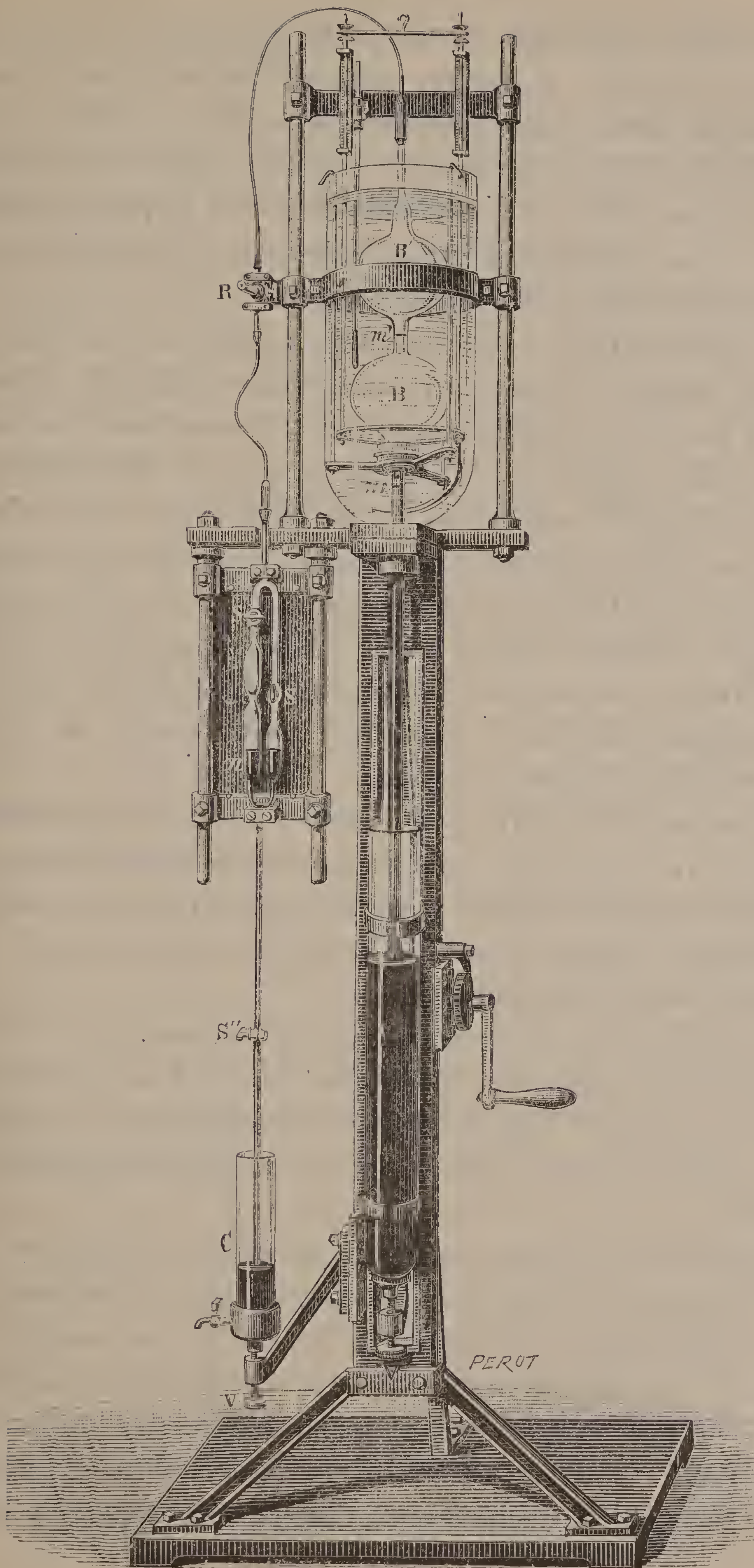
M. Mendeleef arrive à une hypothèse analogue; il considère un état limite dans lequel un grand changement de pression ne change qu'insensiblement le volume : cette conclusion est sensiblement la même que celle de M. Siljerström dont il résulte évidemment qu'une variation notable dans la pression n'entraîne qu'un changement insensible dans la densité.

Le résultat de mes expériences a été assez différent : je suis arrivé à cette conclusion que, pour les pressions les plus faibles auxquelles j'étais descendu, $6^{mm},541$, l'écart tantôt positif, tantôt négatif, est de l'ordre de grandeur dont on ne peut répondre, et tellement petit qu'on ne saurait se prononcer sur son signe.

Je vais exposer maintenant mes nouvelles expériences; je discuterai ensuite scrupuleusement le degré d'approximation qu'il est permis d'espérer, sans se faire d'illusion.

Description de l'appareil, marche des expériences. — Le nouvel appareil que j'ai fait construire est représenté *fig.* 2. Le gaz est renfermé dans deux boules B, B', de verre épais, soudées à la partie supérieure d'un tube de verre A dont l'extrémité inférieure plonge dans le mercure d'une cuvette cylindrique également en verre, que l'on peut élever ou descendre verticalement par un mécanisme tout à fait analogue à celui du grand eudiomètre de Regnault.

Fig. 2.



La boule supérieure B′ est prolongée par une tige de verre de très petit diamètre, puis par un tube de cuivre également étroit, jusqu'au robinet à trois voies R. On voit, à la suite et joint par un petit collier à gorge, un second tronçon de tube de cuivre débouchant à la partie supérieure d'un baromètre différentiel sur la construction duquel j'insisterai dans un instant.

Les boules B, B′ sont suspendues dans une cloche à douille remplie d'eau au moyen d'une pièce de cuivre portée par trois tringles métalliques, comme cela se comprend sans explication à la seule inspection de la figure; le tube A passe dans la douille de la cloche à travers un bouchon de caoutchouc qui retient facilement l'eau; on voit enfin l'agitateur et le thermomètre du bain d'eau dont l'usage a à peine besoin d'être indiqué; entre les deux branches du manomètre différentiel se trouve un second thermomètre destiné à donner la température du gaz renfermé dans la petite branche.

Le robinet R est mis en communication par sa tubulure latérale, au moyen d'un tube de plomb sur le trajet duquel se trouve un tube à acide phosphorique, avec une trompe de Sprengel à deux prises, et la seconde prise de celle-ci avec une machine pneumatique.

On comprend de suite, et sans qu'il soit nécessaire d'insister sur les détails de l'opération, comment on peut facilement dessécher l'appareil et y introduire le gaz qu'on veut étudier et sous une pression aussi faible que l'on voudra.

Cette pression étant obtenue et le robinet R tourné de façon à isoler la pompe de Sprengel, on réglait, au moyen de la manivelle, la hauteur de la cuvette profonde, de manière à amener le niveau dans le tube A sur un repère *m*. Le volume du gaz était alors celui des deux boules B, B′, auquel il faut joindre celui du fil métallique et de la petite branche du manomètre jusqu'à un repère gravé

sur celle-ci; ces différentes parties avaient été, bien entendu, jaugées avec soin.

La cuvette profonde ainsi que celle du baromètre ont leur base disposée sur deux vis V, V', permettant un mouvement vertical au moyen duquel on termine facilement la coïncidence des ménisques sur les repères.

Supposons maintenant la pression lue au baromètre différentiel; soulevons la cuvette, le mercure pénétrera dans la boule B; amenons celui-ci jusqu'en un trait m' tracé sur la partie rectiligne qui sépare les deux boules, et établissons en n la coïncidence qui n'existe plus : il ne reste qu'à lire de nouveau la pression pour avoir tous les éléments nécessaires au calcul du rapport $\frac{PV}{P'V'}$, la température ayant été maintenue uniforme et lue à chaque phase de l'expérience.

De la mesure des pressions. — La grande difficulté dans ces expériences est dans la mesure des pressions, à cause de leur faible valeur : c'est donc sur ce point que j'insisterai particulièrement.

Cette mesure se fait au baromètre différentiel qui, comme on le voit sur la figure, présente une disposition toute nouvelle. La partie inférieure qui plonge dans le mercure est un tube unique de verre se divisant à la partie supérieure en deux branches qui, immédiatement après la bifurcation, se transforment en cylindres beaucoup plus larges, prolongés par des tiges de petit diamètre portant deux robinets de verre S, S' et venant se réunir ensuite de nouveau en une tige unique. Cette disposition ne peut servir que pour de très faibles pressions, et le robinet S doit rester en général fermé, sauf quand il est indispensable qu'il soit ouvert; car, si par mégarde on laissait croître tant soit peu la pression, le gaz rentrerait bientôt de la petite branche dans la chambre barométrique. L'avantage de cette disposition consiste surtout en ce qu'il n'y a pas lieu de se préoccuper

de la différence de température que peuvent prendre les deux colonnes de mercure du baromètre différentiel ordinaire : l'erreur est annulée d'une façon absolue dans la branche unique; elle ne peut plus provenir que de la partie bifurquée qui est très courte : elle est réduite à peu près au dixième.

Pour charger le baromètre et purger la chambre d'air, voici comment on procède. La tige unique ayant été à sa partie inférieure étirée en pointe très capillaire et fermée à la lampe, et le baromètre étant mis en place, on y fait le vide pendant très longtemps avec une pompe de Sprengel, le robinet R étant tourné de manière à isoler les boules B, B'; après avoir obtenu ainsi un vide sec aussi parfait que possible, un aide approche la cuvette C (qui avait été démontée), pleine de mercure, presque jusqu'au bord du cylindre de verre dont elle est formée; on casse la pointe sous le mercure, en même temps on verse rapidement à la surface de celui-ci une couche d'acide sulfurique pour éviter toute rentrée de la gaine d'air, puis on fixe la cuvette au montant de l'appareil, à une hauteur convenable (la pièce est disposée pour être fixée à des hauteurs variables). On ferme alors le robinet S de la petite branche, et on laisse le mercure s'élever dans l'autre jusqu'à la douille du robinet S', qu'on ferme alors; pendant tout ce temps la pompe de Sprengel doit continuer à fonctionner. On procède ensuite à une seconde opération, dans le détail de laquelle je n'entre pas, pour abréger, et qui consiste à casser de nouveau la pointe inférieure, au-dessus de la cassure primitive, en un point où la section est plus large, et qu'on avait préparée d'avance au moyen d'un étranglement convenable et d'un trait de couteau : on obtient facilement une cassure très nette et le mercure pourra maintenant facilement circuler pendant les opérations; on fait ensuite écouler la quantité nécessaire de mercure par le robinet que porte la base de la cuvette, et

le vide barométrique se trouve ainsi fait dans d'excellentes conditions. On laisse à la surface du mercure la couche d'acide sulfurique, qu'on renouvelle de temps en temps (une précaution analogue est prise à la surface du mercure dans la cuvette profonde). En S″, on voit un robinet de verre dont l'usage est d'une grande utilité; en le fermant pendant les mesures, on transforme le baromètre en manomètre tronqué ordinaire, et dès lors les mesures ne sont plus influencées par les variations de la pression atmosphérique, qui sont souvent fort sensibles et très gênantes.

Une cause d'erreur qui m'a vivement préoccupé, et qui dans ces expériences est loin d'être négligeable, est celle provenant de la réfraction à travers les parois des branches du manomètre. Voici les précautions que j'ai prises à ce sujet. La partie inférieure de la chambre barométrique (qui est formée de deux parties séparées par un étranglement) et la petite branche ont d'abord été rodées, puis polies intérieurement avec le même mandrin : on a obtenu ainsi deux cylindres bien réguliers et exactement de même diamètre; on a pratiqué ensuite à l'extérieur une petite surface plane, parfaitement parallèle aux génératrices du cylindre intérieur. Il fallait encore que ces deux surfaces planes fussent rigoureusement dans le même plan, une fois la pièce terminée; pour y arriver, on a serré avec des vis la pièce contre une surface de cuivre bien plane, on a ramolli au feu les points de jonction des branches et on a laissé le tout se refroidir, toujours sous pression : les facettes se sont, dans ces conditions, appliquées exactement contre le plan de cuivre et sont restées dans cette position. Toutefois, craignant qu'à la suite d'un travail ultérieur du verre cette condition ne pût être suffisamment remplie, la plaque de cuivre étant enlevée, j'avais pensé à mettre à demeure une garniture évidée, maintenant continuellement les branches sous pression ;

mais cela a été inutile : sur les deux baromètres que j'ai fait construire, l'un a réalisé parfaitement la condition cherchée; quand les robinets S et S' étaient ouverts, le mercure s'équilibrant dans les deux branches exactement dans le même plan horizontal, le fil du cathétomètre touchait successivement les deux ménisques sans différence appréciable; avec l'autre baromètre on appréciait une différence de plus de $\frac{2}{100}$ de millimètre.

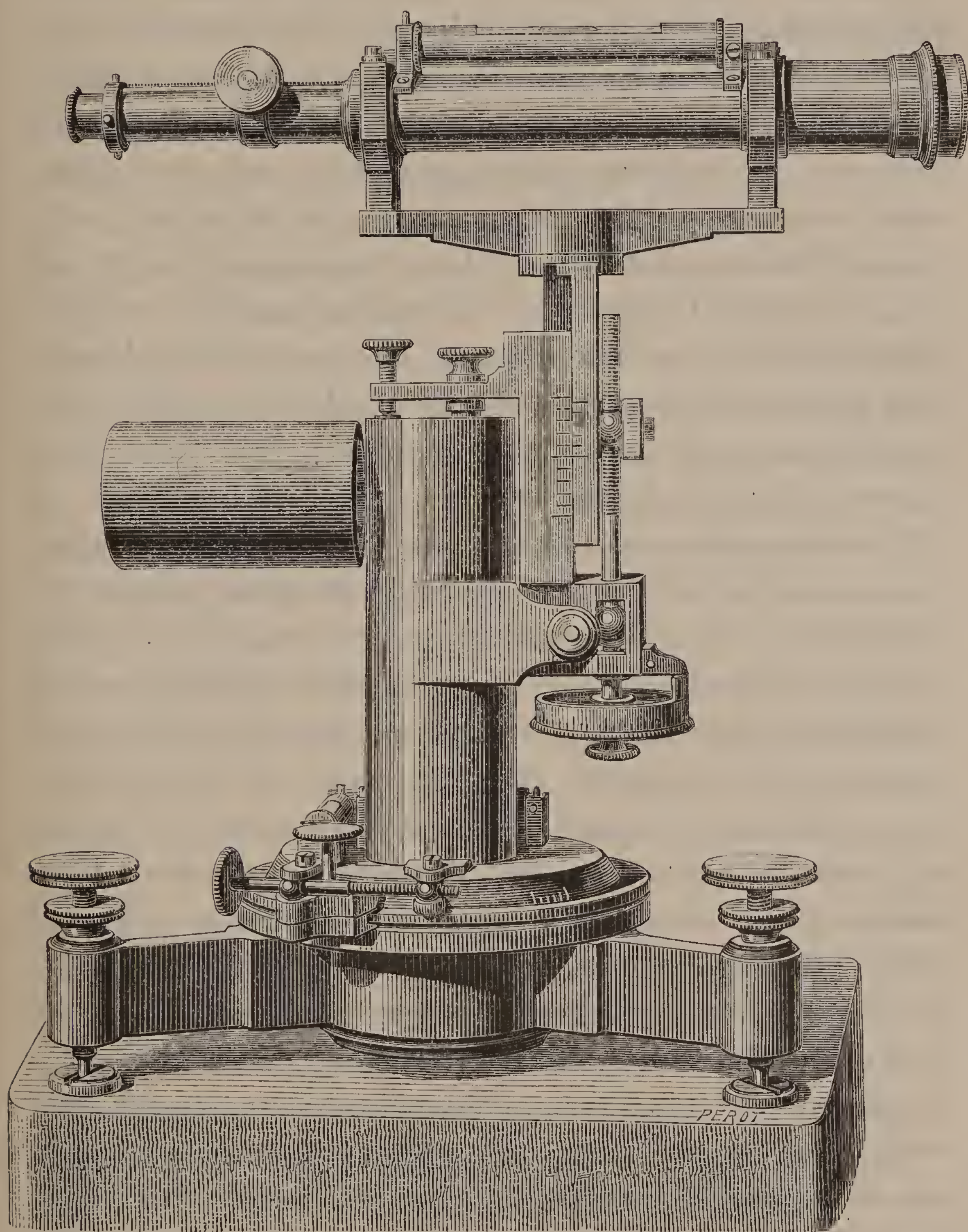
Les pièces que je viens de décrire sont extrêmement difficiles à se procurer : il faut roder un assez grand nombre de cylindres pour en obtenir quelques-uns qui subissent le travail jusqu'au bout sans casser, et, parmi ceux obtenus ainsi à grand'peine, un grand nombre cassent au feu quand on cherche à faire les soudures, et d'autres enfin cassent quelque temps après que les soudures sont faites et refroidies. Le travail du rodage a été fait par M. Lutz ; M. Alvergniat a terminé ensuite les pièces, c'est-à-dire qu'elles ont été faites avec toute l'habileté et toute la perfection qu'on peut désirer.

Afin d'éviter les erreurs de capillarité, on a donné aux cylindres $0^m,02$ de diamètre intérieur : ils sont du reste parfaitement égaux.

Les mesures ont été faites avec un petit cathétomètre que j'ai fait construire spécialement pour ces expériences, dans l'atelier de mon service, par M. Benevolo (ainsi que les deux appareils qui ont été décrits précédemment), et que représente la *fig.* 3. Il diffère assez, comme on le voit, des cathétomètres généralement employés : ceux-ci, en général, pèchent par l'excès de légèreté et d'exiguïté de la base, ils manquent de stabilité; celui-là a la base plus large et plus massive que les grands cathétomètres ordinaires, quoique sa hauteur totale soit seulement de $0^m,45$, y compris la lunette. La tige est extrêmement trapue, elle a $0^m,065$ de diamètre sur $0^m,20$ de hauteur : elle est solidaire d'un cercle gradué de $0^m,16$ de diamètre, qui peut être

mû par un mouvement de rappel, lequel n'occasionne aucune vibration, aucun soubresaut pendant la rotation et permet de régler facilement et exactement la direction des visées.

Fig. 3.



La vis micrométrique a un diamètre de $0^{m},01$; son pas de vis est de $0^{mm},5$. La forme de l'instrument indique assez comment on peut le régler et en faire usage.

Le chariot est mobile autour d'un axe horizontal ajusté dans deux appendices qui sont d'une seule pièce avec la colonne, et le mouvement est produit par une vis qui entre verticalement dans celle-ci par sa section droite supérieure ; à gauche de cette vis on en voit une seconde qui appuie seulement sur la colonne : c'est une vis de serrage; le chariot et les pièces solidaires étant assez lourds sont équilibrés par un fort contrepoids cylindrique. Le glissement de la pièce mobile du chariot qui porte la lunette ne peut se faire qu'au moyen de la vis micrométrique : l'instrument ne peut donc servir que pour de très petites courses. La lunette se meut dans un plan vertical, de manière que son axe passe par le centre de la colonne; cette position est évidemment préférable à la position dissymétrique qu'on est forcé de lui donner dans les cathétomètres à plus grande course.

On remarquera que le mouvement de rotation qui règle l'horizontalité de la lunette entraîne en même temps tout le chariot et par conséquent la graduation qui doit rester verticale. A première vue, cette disposition peut paraître devoir introduire une cause d'erreur : on sait en effet qu'il est impossible d'obtenir un glissement vertical rectiligne assez parfait pour que la bulle du niveau de la lunette soit absolument stationnaire; dès lors le mouvement nécessaire pour ramener constamment la bulle au zéro fait que la division n'occupe plus la même place dans l'espace pendant les deux lectures; mais on remarquera d'abord qu'ici, la course étant toujours très petite, le glissement rectiligne a été plus facile à obtenir avec une grande perfection. Les mouvements de la bulle sont en effet très peu sensibles, souvent presque nuls ou non appréciables pour les très petites courses; d'un autre côté, j'ai fait placer la ligne de glissement du vernier, de manière qu'elle passe exactement par l'axe de rotation; dans ces conditions, la ligne de graduation ayant un point fixe, il ré-

sulte évidemment des propriétés du maximum que, pour un déplacement fini d'un des traits de la division dans le plan horizontal, le déplacement dans le sens vertical est extrêmement petit; et, comme le déplacement horizontal ne peut lui-même être qu'extrêmement petit, le déplacement vertical est d'un ordre de grandeur dont il n'y a pas lieu de tenir compte, comme on peut du reste facilement s'en assurer par un calcul numérique, en exagérant même le déplacement horizontal possible.

J'ai hésité longtemps pour arrêter la distance à laquelle les visées devaient être faites; si le cathétomètre est trop éloigné, le moindre défaut d'horizontalité de la lunette comporte une erreur appréciable; s'il est trop rapproché, il faut faire tourner la lunette d'un angle considérable pour faire les deux visées, ce qui n'est pas une condition favorable : j'ai cru prendre un moyen terme en plaçant l'instrument à $0^{m},60$ environ du baromètre différentiel.

La plus grande difficulté que j'aie rencontrée dans ces mesures consiste à amener le fil de la lunette à être exactement tangent au ménisque; le procédé souvent employé qui consiste à viser le ménisque se détachant en noir sur un fond lumineux est sujet à de graves erreurs; je me suis assuré qu'on prend souvent (et alors même qu'on est prévenu contre cette cause d'erreur), pour le dessus des ménisques, des courbes de séparation de lumière et d'ombre qui se produisent à sa surface, alors qu'on croit être absolument certain de voir se détacher très nettement la silhouette du ménisque. Il est impossible d'arriver à de bons résultats en éclairant le ménisque par devant; la difficulté est d'autant plus grande qu'on vise de plus près et que le grossissement est plus fort. Voici le moyen qui m'a le mieux réussi : sur le châssis même qui porte les deux branches du manomètre, j'ai fixé en arrière une planchette noircie, percée de fentes verticales; en regard de ces branches sur chacune de ces fentes, j'ai disposé une lame de

verre dépoli, recouverte sur la moitié inférieure d'une bande de papier noir mat, et mobile verticalement au moyen d'une vis de rappel. Quand le bord du papier noir est plus bas que le dessus du ménisque et qu'on éclaire le tout fortement par derrière, on voit le ménisque illuminé par la lumière diffuse, mais sans bien distinguer sa silhouette; mais, si l'on fait monter la lame de verre progressivement, au moment où le fond noir commence à déborder le dessus du ménisque, celui-ci se dessine nettement en clair; si alors, plaçant tangentiellement le réticule, on continue à faire monter la mire, le ménisque paraît se détacher de mieux en mieux, mais on ne tarde pas à s'apercevoir que la ligne de démarcation se déplace de plus en plus rapidement; on peut juger alors des erreurs que ces apparences peuvent faire commettre. Quand le fond noir déborde à peine le ménisque, la variation apparente de celui-ci est d'abord très peu rapide, de sorte qu'ici encore, à cause de la propriété du minimum, l'erreur commise est très petite si le fond déborde à peine : si donc on règle les deux mires de manière à déborder très peu et sensiblement de la même quantité, la différence des deux erreurs, elles-mêmes extrêmement petites, sera négligeable.

Comme la lunette du cathétomètre avait nécessairement un fort grossissement et que le verre dépoli fait perdre une grande quantité de lumière, les deux mires étaient pendant les expériences éclairées à la lumière électrique; sur le trajet du faisceau on avait disposé une auge pleine d'eau qui empêchait dans une certaine mesure l'échauffement des branches du manomètre. Dans cette eau on avait fait dissoudre un peu de bichromate de potasse : la lumière ainsi tamisée fatigue moins la vue, et le ménisque paraît plus net, la cause de toute trace d'irisation ayant en grande partie disparu.

De l'approximation sur laquelle on peut compter. —

Dans sa Note déjà citée, M. Mendeleef attribue les divergences entre ses résultats, ceux de M. Siljerström et les miens à ce que M. Siljerström et moi nous n'avons pas réalisé certaines conditions d'exactitude qu'il considère comme indispensables ; ces conditions sont, entre autres, de déterminer la température à $\frac{1}{1000}$ de degré près, et de mesurer les pressions au $\frac{1}{1000}$ de leur valeur ; ce qui, pour une différence de niveau de $0^{m},01$, exigerait une approximation de $\frac{1}{1000}$ de millimètre et une approximation encore plus grande pour les pressions plus faibles. J'avoue n'être point parvenu, tant s'en faut, à réaliser une pareille précision, et je dois à la vérité de dire que, *dans les conditions de ces expériences,* je ne crois ni aux $\frac{1}{1000}$ de millimètre ni aux $\frac{1}{1000}$ de degré. Qu'un thermomètre soit sensible au $\frac{1}{1000}$ de degré, cela est possible ; cela prouve simplement qu'il indique des variations de $\frac{1}{1000}$ de degré de sa propre température, mais qu'il indique avec la même approximation les variations de température d'une masse gazeuse placée à côté de lui dans un réservoir en verre : c'est ce qu'il m'est absolument impossible d'admettre. Au surplus, à quoi servirait cette précision : une variation de $\frac{1}{1000}$ de degré sur une masse de gaz prise à la pression de $0^{m},010$ ferait varier cette pression à peu près de $\frac{1}{30000}$ de millimètre.

En réalité, au point de vue de la température, ainsi que pour la mesure des volumes sur laquelle insiste aussi M. Mendeleef, ces expériences n'offrent point de difficultés qui leur soient spéciales : toute la difficulté porte sur la mesure des pressions.

Dans ses expériences, M. Mendeleef n'a pas adopté la méthode cathétométrique directe : il rapportait ses lectures à un mètre soigneusement divisé et placé à côté du manomètre et lisait les fractions à un micromètre oculaire divisé qui donnait le millième de millimètre. Cette méthode est certainement excellente ; si je ne l'ai point adoptée, c'est que la supériorité qu'elle peut avoir sur la méthode directe, ap-

pliquée dans des conditions convenables, m'a paru illusoire à côté d'autres causes d'erreurs qu'il est absolument impossible d'annuler. Nous ne sommes point en effet ici dans les mêmes conditions que s'il s'agissait de prendre la différence de niveau de deux traits ou de deux points parfaitement déliés et tracés à l'air libre sur une règle. Quelques précautions que l'on prenne pour éliminer les causes d'erreurs dues à la réfraction et à la capillarité, et l'on a vu que je n'ai rien négligé sous ce rapport, ces causes ne sont jamais éliminées d'une façon absolue. D'un autre côté, il est impossible d'amener à chaque fois le réticule sur le ménisque exactement de la même façon : même en tenant compte de ce que l'erreur personnelle porte sur chaque lecture, il y a encore là une petite cause d'erreur qui, comme celles que nous venons de citer, existe soit dans la méthode cathétométrique directe, soit dans celle employée par M. Mendeleef. Pour toutes ces raisons, je considère comme complètement illusoire la précision portant sur les millièmes de millimètre.

On peut, du reste, toujours se rendre compte de l'exactitude des mesures en déterminant une différence de hauteur un grand nombre de fois, et avec des parties différentes de la vis [1]. Je ne pense pas, après les essais que j'ai faits, qu'on puisse guère compter sur plus de $\frac{1}{100}$ de millimètre.

Dans les expériences dont je donnerai plus loin les résultats numériques, les déterminations sont faites en général en alternant cinq fois les lectures sur chaque ménisque; les lectures étaient faites au demi-centième, et les divergences dans les séries régulières oscillent ordinaire-

---

(1) Les meilleurs cathétomètres présentent, au départ, quand on change le sens de rotation de la vis, une légère irrégularité dans le mouvement de la lunette, presque inappréciable dans les instruments bien construits, mais qui n'est jamais rigoureusement nulle; pour obvier à cette cause d'erreur, il importe de faire la coïncidence du réticule dans les deux lectures, en arrêtant le mouvement de la vis à chaque fois pendant qu'elle monte ou à chaque fois pendant qu'elle descend.

ment entre un centième et un centième et demi; en prenant la moyenne, il ne faut pas compter sur plus d'un centième; et cela, bien entendu, sans tenir compte des causes d'erreur indépendantes de la lecture cathétométrique.

Pour les cas où la pression initiale serait de 5^{mm} par exemple, le chiffre des millièmes du rapport $\frac{pv}{p'v'}$ pourra donc être fortement erroné; l'approximation laissera encore plus à désirer pour les pressions plus faibles : pour une pression initiale de 1^{mm}, le chiffre des centièmes pourra facilement être erroné d'une unité.

Les résultats numériques consignés aux Tableaux que je vais donner maintenant sont eux-mêmes la moyenne de plusieurs expériences; car, outre que les lectures ont été faites en général cinq fois en alternant, on est toujours, après avoir réduit le volume à moitié, revenu au volume primitif, puis au volume moitié : chaque expérience a donc été faite au moins deux fois et souvent trois et quatre.

En général, pendant une série, la température a été régulièrement croissante ou décroissante; dans ces conditions, il m'a paru préférable de grouper la valeur d'une pression faible, par exemple, avec la moyenne de spressions fortes obtenues immédiatement avant et après; ce procédé me paraît au moins aussi certain que la correction ordinaire, pour le cas de variations régulières petites et de même sens.

Relativement au gaz compris dans le manomètre différentiel, la correction a été, dans tous les cas, extrêmement petite, le volume de celui-ci étant fort petit par rapport au volume total, lequel était de $1006^{cc},7$.

Toutes les expériences sont relatives à la température ambiante, qui a été comprise généralement entre 15° et 20°.

Le rapport $\frac{v'}{v}$ a été dans tous les cas égal à 2,076.

Tous les nombres du Tableau sont des moyennes, ainsi que je l'ai déjà dit :

Air.

Pression initiale en millimètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.	Pression initiale en millimètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.
mm		mm	
12,297	0,9986	1,898	1,0050
12,260	1,0020	1,852	0,9986
10,727	0,9992	1,751	0,0030
7,462	1,0013	1,457	1,0150
7,013	1,0015	1,414	1,0143
6,210	1,0021	1,377	1,0042
6,160	1,0025	1,316	1,0137
4,946	1,0010	1,182	1,0030
4,275	1,0048	1,140	1,0075
3,841	1,0027	1,100	0,9999
3,770	1,0019	0,978	1,0160
3,663	0,9999	0,958	1,0100
3,165	1,0015	0,860	1,0045
2,531	1,0013	0,295	0,9680
2,180	1,0015		

Acide carbonique.		Hydrogène.	
Pression initiale en millimètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.	Pression initiale en millimètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.
mm		mm	
4,557	0,9972	6,455	0,9980
5,725	1,0009	6,440	0,9990
2,288	1,0046	3,355	0,9972
		3,375	0,9985

Il résulte de ces nombres et de ce qui a été dit plus haut que, dans chaque cas et pour chacun des trois gaz étudiés, les écarts positifs ou négatifs sont de l'ordre de grandeur des erreurs dont il est impossible de répondre; l'accord, assez grand entre les résultats correspondant à une pression initiale sensiblement égale, quand cette pression est un peu notable, devient beaucoup moins satisfaisant

pour les pressions initiales très faibles, ce qu'il était facile de prévoir.

On ne saurait donc se prononcer, ni sur les sens ni même sur l'existence de ces écarts.

On pourrait remarquer que, pour l'air, les écarts sont généralement positifs et que, pour l'hydrogène, ils ont tous été trouvés négatifs, mais il serait téméraire d'en tirer une conclusion.

Dans les expériences de M. Mendeleef, on obtenait une suite de produits pv correspondant à des pressions assez écartées ; cette circonstance paraît favorable pour montrer le sens de la variation de ces produits, mais il faut se garder, sous ce rapport encore, de se faire illusion.

Qu'une cause d'erreur constante, en effet, affecte tous ces produits, comme elle porte successivement sur des nombres de plus en plus petits, l'effet sera de plus en plus marqué et l'on pourra croire à une variation régulière qui en réalité n'existe pas.

Un tel effet peut être produit, pour prendre un exemple, par le défaut de vide de la chambre barométrique.

Il est bien certain que ce vide, quelque précaution que l'on prenne, n'est jamais rigoureusement absolu ; son effet est de diminuer la valeur réelle des pressions, c'est-à-dire de donner à la lecture des pressions trop faibles ; il en résulte une diminution de $\frac{p}{p'}$; puisque p est plus petit que p', les valeurs trouvées pour $\frac{pv}{p'v'}$ seront par conséquent trop petites, et, l'erreur relative croissant quand les pressions deviennent plus faibles, il arrivera que la valeur de $\frac{pv}{p'v'}$ deviendra plus petite que l'unité : alors cela n'a point lieu en réalité.

Enfin, il est bien certain que la chambre barométrique contient toujours au moins de la vapeur de mercure : l'effet de celle-ci peut parfaitement ne pas être négligeable ; quand

il s'agit de millièmes ou même de centièmes de millimètre, comment tenir compte de cette cause d'erreur? L'effet de la condensation des gaz sur les parois et peut-être même à la surface du mercure ne peut-il aussi produire un effet sensible, quoique probablement très petit?

Dans le cours de mes recherches, j'ai eu plusieurs fois l'occasion de faire quelques déterminations à des pressions sensiblement inférieures à la pression atmosphérique; ces expériences ont été faites par la méthode de Regnault, sauf des modifications peu importantes; j'avais fait souder au manomètre deux renflements cylindriques destinés à obtenir une plus grande exactitude dans le rapport des volumes : ce rapport était sensiblement égal à 2.

La température a varié de 17° à 19°.

Voici les résultats obtenus :

AIR.		ACIDE CARBONIQUE.	
Pression initiale en centimètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.	Pression initiale en centimètres.	$\frac{pv}{p'v'}$.
37,314...........	1,0003	37,760...........	1,0026
37,318...........	1,0002	37,724...........	1,0022
31,523...........	1,0000	37,561...........	1,0025
30,613...........	1,0027	24,970...........	1,0015
25,393...........	1,0010	24,974...........	1,0020
25,376...........	1,0005	24,948...........	1,0015
24,830...........	0,9997	24,947...........	1,0011
24,841...........	1,0002		

Ici encore je n'ai point rencontré d'écarts négatifs, car le nombre 0,9997 ne peut pas être considéré comme différent de l'unité.

Je ne veux point dire par là qu'il serait absurde de penser que les écarts puissent devenir négatifs; j'ai montré qu'on doit arriver à ce résultat en élevant suffisamment la

température; il n'y aurait donc rien d'extraordinaire qu'on y arrivât également en diminuant suffisamment la pression. Il peut arriver, par exemple, que les courbes dont il a été question deviennent des lignes droites parallèles à celles qu'on obtiendrait à une température assez élevée et dont la direction est caractéristique pour chaque gaz; il y aurait encore loin de là aux hypothèses que j'ai citées plus haut.

En résumé, les déterminations relatives à la compressibilité des gaz comportent un assez grand nombre de causes d'erreurs variables ou permanentes; ces causes d'erreurs peuvent n'avoir point une grande influence sur les résultats relatifs à des pressions suffisamment notables, mais leur influence s'accentue de plus en plus quand la pression diminue. Pour des pressions très faibles, les écarts trouvés sont trop faibles, alors même qu'ils paraîtraient croître ou décroître régulièrement avec la pression initiale, pour que leur existence ou même la variation régulière qu'ils paraissent suivre puisse être attribuée avec certitude aux propriétés du gaz, et non aux causes d'erreur en question.

Tout ce que l'on peut dire, c'est qu'il ne paraît point se produire de changement brusque dans la loi de compressibilité sous les pressions les plus faibles auxquelles on est descendu, et que, dans ces conditions, les écarts sont assez minimes pour qu'on ne puisse répondre ni de leur signe ni de leur existence : il convient donc de continuer à appliquer la loi de Mariotte jusqu'aux pressions de quelques millièmes.

Pour des pressions infiniment plus faibles, comme celles qu'on pense mesurer avec la jauge de Mac Leod, il peut arriver parfaitement que, alors même qu'une certaine quantité de gaz, isolée par la pensée dans le reste de la masse, suivrait cette loi, l'influence des parois et du mercure soit telle qu'en l'appliquant à la mesure des pressions, comme on le fait, on arrive à des résultats extrêmement éloignés de la vérité.



SUR UNE FORME NOUVELLE DE LA RELATION $F(vpt) = 0$ RELATIVE AUX GAZ ET SUR LA LOI DE DILATATION DE CES CORPS A VOLUME CONSTANT;

Par M. E.-H. AMAGAT.

Les physiciens ont, à diverses reprises, cherché à établir par des considérations théoriques la relation qui existe pour les gaz entre le volume, la pression et la température; des formules ont été données par Rankine, Hirn, Recknagel, Clausius et Van der Waals; les plus usitées sont celles des deux derniers savants.

Ces relations s'accordent d'une façon assez satisfaisante avec les données expérimentales, quand on ne dépasse pas certaines limites de température ou de pression. Il est facile de voir, à l'inspection de mes courbes (*loc. cit.*), que, tant que l'on s'en tient soit à la partie des courbes qui précède les ordonnées minima, soit au cas des gaz très éloignés des circonstances de leur liquéfaction, le réseau présente une complication infiniment moindre que quand on considère dans leur ensemble ceux de l'éthylène ou de l'acide carbonique, à cause des variations brusques des courbes au voisinage du point critique; ces deux gaz devront donc présenter des difficultés plus grandes que les premiers.

C'est en effet ce que montrent les Communications faites à ce sujet par M. Sarrau à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XCIV, p. 639, 718, 845; 1882), desquelles il résulte que, tandis que la formule de Clausius représente d'une façon très satisfaisante les résultats que j'ai donnés pour l'hydrogène, l'azote et le formène, pour l'acide carbonique et l'éthylène, au contraire, elle ne s'accorde avec l'expérience que dans des limites beaucoup plus restreintes de pression.

Cependant, Baynes (*Nature*, t. XXII, p. 168; 1880) a montré que la formule de Van der Waals représente bien la courbe que j'avais d'abord donnée pour l'éthylène à 20°, en prenant toutefois des coefficients différents de ceux adoptés par Van der Waals, qui a tenté la même vérification (*Over de Sdmendrukbaarheid van ethyleengaz*, Amsterdam, 1880). Voici, en effet, le Tableau comparatif calculé par Baynes :

Pressions en atmosphères.	pv observés.	pv calculés.
31,58........	914	895
45,80........	781	782
59,38........	522*	624
72,86........	416*	387
84,16........	399	392
94,53........	413	413
110,47........	454	456
133,26........	520	520
176,01........	643	642
233,58........	807	805
282,21........	941	940
329,14........	1067	1067
398,71........	1248	1254

L'accord est satisfaisant, si ce n'est pour un chiffre auquel correspond probablement une faute d'impression ou de calcul.

Il faut remarquer que ces coefficients de Baynes ont sans doute été calculés en vue de représenter seulement la courbe relative à 20°, la seule que j'avais donnée alors ; il est très probable que les mêmes coefficients donneraient des résultats moins concordants, pour les courbes relatives aux autres températures que j'ai données depuis.

Je citerai encore le Tableau suivant, calculé par D.-J. Korteweg (*Annales de Wiedemann*, n° 1, 1881), des valeurs du coefficient de dilatation de l'acide carbonique sous la pression normale, calculées par les formules de Clausius et de Van der Waals et comparées avec le chiffre de Regnault, de 0° à 100°, et les résultats de mes expériences de 1872 jusqu'à 250°.

DE 0° à	PAR LA FORMULE de Clausius.	PAR LA FORMULE de Van der Waals.	OBSERVÉS.	
			Amagat.	Regnault.
50°	0,003732	0,003714	0,003714	"
100	0,003724	0,003711	0,003711	0,003710
150	0,003718	0,003708	0,003705	"
200	0,003711	0,003705	0,003704	"
250	0,003710	0,093703	0,003703	"

On voit que l'accord avec la formule de Van der Waals ne laisse absolument rien à désirer; cependant la même formule est impuissante à représenter l'ensemble des résultats relatifs au même gaz, et il en est de même de celle de Clausius.

J'ai cherché à déduire une relation $\varphi(pvt) = 0$ non par des considérations théoriques, comme l'ont fait Van der Waals et Clausius, mais par des propriétés purement géométriques des réseaux de courbes que j'ai construits. Ces réseaux, pour l'acide carbonique et l'éthylène, donnent les courbes de 10° en 10°; il résulte de la manière même dont ils ont été construits (les abscisses étant proportionnelles aux pressions, et les ordonnées aux produits pv correspondants) que toute ligne droite qui passe par l'origine coupe les courbes en des points qui correspondent à un même volume de la masse gazeuse : ce sont des lignes d'égal vo-

lume. En effet, que des points d'intersection d'une droite quelconque passant par l'origine avec deux courbes quelconques on abaisse des normales jusqu'à l'axe des abscisses, on forme deux triangles semblables qui donnent

$$\frac{p}{p'} = \frac{pv}{p'v'}, \quad \text{d'où} \quad v = v'.$$

En examinant attentivement les réseaux de l'acide carbonique et de l'éthylène, plus instructifs que les autres à cause du voisinage du point critique, j'ai reconnu que les lignes d'égal volume étaient coupées en parties sensiblement égales par les courbes relatives aux diverses températures; comme ces températures augmentent de 10° d'une igne à l'autre (sauf entre les deux premières auxquelles, par conséquent, cette remarque ne s'applique pas), cela revient à dire que les lignes d'égal volume sont coupées en segments proportionnels aux différences des températures auxquelles les lignes se rapportent. Ceci a lieu tout aussi bien dans la partie la plus compliquée du réseau qu'à travers les parties sensiblement parallèles et régulières des courbes; comme, du reste, aucune droite autre que celles passant par l'origine ne jouit de cette propriété, j'en ai conclu qu'il y avait là en effet une propriété bien caractérisée des réseaux.

Si nous remarquons maintenant que les segments interceptés sont proportionnels à leurs projections sur l'axe des abscisses, c'est-à-dire aux différences des pressions qui correspondent aux points d'intersection, nous en conclurons qu'on peut écrire, pour une ligne quelconque d'égal volume et entre deux points quelconques,

$$\frac{dp}{dt} = \mathrm{C}, \quad \text{d'où} \quad p = \mathrm{C}(t - t_0),$$

en faisant $p_0 = 0$.

Ce qui revient à dire que les pressions sont proportionnelles aux températures diminuées de celle de la ligne fictive qui passerait par l'origne.

Comme, du reste, C et t_0 ne dépendent que de la ligne d'égal volume arbitrairement choisie, ce sont des fonctions du volume seul; on peut donc écrire

$$(1) \qquad p = f(v)\,[T' - F(v)],$$

T étant la température absolue. Cette relation, s'appliquant du reste à une ligne quelconque d'égal volume, est la forme générale de la relation cherchée.

L'étude des réseaux de courbes montre nettement que $F(\nu)$ tend à s'annuler quand le volume devient très grand; j'ai calculé cette fonction pour un grand nombre de valeurs de ν, ce qui est facile, car les deux triangles considérés plus haut donnent de suite

$$\frac{p}{p'} = \frac{T - F(v)}{T' - F(v)},$$

d'où l'on tire la valeur de $F(\nu)$ qui exprime numériquement un nombre de degrés.

Pour l'acide carbonique, cette fonction augmente quand les pressions sont très petites, c'est-à-dire le volume considérable; celui-ci diminuant, elle passe par un maximum sensiblement égal à 282° pour $\nu = 0{,}00265$ (l'unité de volume étant rapportée à zéro et à 1^{atm}), puis décroît assez rapidement.

On arrive à bien représenter les résultats en posant

$$F(v) = \frac{M(v - \alpha)}{v^m + av^{m-1} + \ldots + K},$$

M étant égal au moins à 2, et α le volume atomique.

Quant à la fonction $f(\nu)$, elle doit être telle que la relation cherchée se réduise à $p(\nu - \alpha) = AT$ pour des valeurs

suffisamment grandes de v, comme cela a lieu sensiblement par l'hydrogène dès la température ordinaire; on pourra donc poser, puisque précisément dans ces circonstances $F(v)$ s'annule,

$$f(v) = \frac{\varphi(v)}{v - \alpha},$$

et la relation (1) prend la forme

$$(2) \quad p(v - \alpha) = \varphi(v)\left[T - \frac{M(v - \alpha)}{v^m + av^{m-1} + \ldots + K}\right].$$

En calculant au moyen de cette formule les valeurs de $\varphi(v)$ pour un grand nombre de valeurs de v depuis $v = 1$ jusqu'aux plus petites valeurs consignées au tableau numérique de l'acide carbonique, j'ai reconnu que cette fonction varie d'abord assez peu, le volume décroissant; d'abord égale à 0,00368 pour $v = 1$, elle croît lentement jusqu'à prendre la valeur 0,00420, puis diminue et paraît devenir sensiblement constante; il est donc facile de la représenter empiriquement.

Si la fonction $\varphi(v)$ était absolument constante, la relation (2) prendrait la forme

$$p(v - \alpha) = A\left[T - \frac{M(v - \alpha)}{v^m + av^{m-1} + \ldots + K}\right]$$

ou

$$\left(p + \frac{M}{v^m + av^{m-1} + \ldots + K}\right)(v - \alpha) = AT,$$

qui contiendrait comme cas particulier la formule de Van der Waals, laquelle est

$$\left(p + \frac{M}{v^2}\right)(v - \alpha) = AT.$$

La relation

$$p = C(t - t_0),$$

à laquelle j'ai été conduit dès le début, contient évidemment

la loi de dilatation des gaz sous volume constant; elle peut s'énoncer ainsi :

Lorsqu'on chauffe une masse déterminée de gaz sous volume constant, la pression est continuellement proportionnelle à la température absolue diminuée d'une quantité constante. Cette quantité varie avec le volume arbitrairement choisi et ne dépend que de lui.

Pour les gaz parfaits, il résulte de la forme même de $F(v)$ que la constante devient nulle, et alors la pression est simplement proportionnelle à la température absolue.

Les considérations qui précèdent ne s'appliquent qu'à l'état gazeux proprement dit, c'est-à-dire à un réseau de courbes relatives à des températures supérieures au point critique ou, tout au moins pour les autres courbes, à des pressions inférieures à celles qui produisent la liquéfaction.

S'il s'agissait d'obtenir une relation convenant à la fois à l'état liquide et à l'état gazeux, on n'aurait plus $\frac{dp}{dt} = f(v)$, car il est évident qu'au-dessous du point critique les courbes doivent se resserrer rapidement; on voit en effet de suite, à l'inspection du réseau, que si cela n'arrivait point, les courbes sortiraient rapidement de l'angle des coordonnées positives, ce qui n'aurait point de sens. Dans ces conditions, $f(v)$ et $F(v)$ deviennent aussi fonction de la température, comme cela a lieu dans la formule de Clausius

$$\left[p + \frac{M}{T(v+\beta)^2}\right](v - \alpha) = AT,$$

pour le terme qui correspond à $F(v)$; toutefois ce terme $\frac{M}{T(v+\beta)^2}$ devrait être une fonction plus compliquée de T, car, d'après ce qui précède, l'influence de la température sur ce terme doit diminuer très rapidement au-dessus du

point critique et devenir rapidement sensiblement nulle; encore faut-il tenir compte de ce que le terme $\varphi(\nu)$ n'existe pas dans cette formule, ou plutôt se trouve réduit à une constante.

La formule (2) peut paraître présenter d'assez grandes difficultés dans le calcul des coefficients numériques; il n'en est rien, parce que, en suivant la marche que j'ai indiquée, les coefficients de la fonction $F(\nu)$ se calculent d'abord indépendamment de ceux de la fonction $\varphi(\nu)$.

J'ai calculé ces coefficients à plusieurs reprises pour l'acide carbonique et je suis arrivé à des résultats satisfaisants; la concordance avec les données expérimentales est beaucoup plus grande dans l'ensemble que quand on prend les formules de Clausius ou de Van der Waals. Toutefois, comme la principale difficulté réside dans la partie des courbes qui avoisinent la liquéfaction, je ne donnerai ces coefficients que quand j'aurai refait une étude spéciale et complète de cette partie du réseau. On remarque en effet que, au voisinage de la température critique, la première partie des courbes descend avec une rapidité telle que, quoique les déterminations aient été faites pour des pressions assez rapprochées, les points sont malgré cela très éloignés sur la courbe. Il faudra donc déterminer un bien plus grand nombre de points au voisinage de l'ordonnée maxima. Dans ces expériences, les pressions seront mesurées directement avec une colonne de mercure : j'aurai donc la précision nécessaire surtout à cette partie du réseau; je pourrai alors donner définitivement les coefficients numériques de la formule pour les différents gaz que j'ai étudiés.

RECHERCHES SUR LE BUTYLÈNE ET SUR SES DÉRIVÉS;

Par M. E. PUCHOT.

PREMIÈRE PARTIE.

§ I. — *Préparation du butylène.*

Pour retirer le butylène de l'acool butylique, j'ai d'abord essayé de procéder exactement comme on a coutume de le faire pour préparer le gaz oléfiant; mais plusieurs essais, avec des proportions variées d'acide sulfurique concentré, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Comme l'acide concentré me paraissait agir trop énergiquement, j'ai ajouté de l'eau, en vue de modérer son action, mais sans plus de succès. Alors j'ai fait intervenir avec l'acide sulfurique concentré du sulfate de potasse ou du sulfate de chaux, ou mieux, ces deux sulfates mélangés.

Avec l'un ou l'autre de ces sels employé seul, les proportions auxquelles j'ai donné la préférence sont :

Alcool butylique	25 gr
Acide sulfurique	25
Sulfate de potasse ou sulfate de chaux	50

Mais le mélange des deux sels m'a paru préférable à l'un ou l'autre employé seul, en prenant une quantité de plâtre *très recuit* pouvant varier de 35gr à 45gr pour 10gr à 12gr de sulfate de potasse. J'ai adopté l'emploi de ce mélange, en m'arrêtant aux proportions suivantes :

Alcool butylique	25 gr
Acide sulfurique	25
Plâtre	40
Sulfate de potasse	10

L'appareil dont je me sers se compose d'un ballon de di-

mensions telles, qu'il soit rempli aux deux tiers; de deux flacons laveurs contenant un lait de chaux avec excès de chaux, ou bien une dissolution de soude caustique; enfin d'un tube de dégagement se rendant à la cuve à eau.

Pour mettre une opération en marche, on verse dans le ballon l'acide et l'alcool, en ayant soin de faire arriver lentement l'alcool, de manière qu'il surnage. On agite ensuite le ballon en le tenant plongé dans l'eau froide; le mélange peut ainsi s'effectuer en quelques minutes, sans élévation considérable de température. On ajoute immédiatement les deux sulfates mêlés en poudre, en continuant d'agiter le ballon, afin que le mélange total soit bien homogène. Le ballon est mis en place; on chauffe d'abord très modérément, le gaz se dégage aussitôt.

Avec les quantités qui viennent d'être indiquées, une opération donne environ 3^{lit} de gaz, mais le butylène obtenu avec d'aussi petites quantités de matières premières laisse à désirer sous le rapport de la pureté : vers la fin des opérations, il est acompagné en proportion notable d'un autre gaz combustible.

Il est plus avantageux d'opérer sur des quantités quadruples de matière, tout en conservant les mêmes proportions. Le dégagement est alors bien plus régulier; il peut, sous l'influence d'un feu convenablement ménagé, marcher pendant trois heures avec une grande régularité, ce qui permet d'utiliser le gaz à mesure de sa production, sans qu'il soit besoin de le recueillir dans un gazomètre.

Le butylène ainsi obtenu a l'avantage d'être beaucoup plus pur.

Après chaque opération, il se trouve, sur le liquide du premier flacon laveur, une couche notable d'un mélange d'alcool butylique, avec des produits qui prennent naissance en même temps que le butylène et sur lesquels nous reviendrons.

II. — *Propriétés du butylène.*

Solubilité. — Il faut environ 10^{vol} d'eau pour dissoudre, dans les conditions habituelles de température et de pression, 1^{vol} de gaz butylène.

A la température de 10° et à la pression 768^{mm}, l'alcool à 94° C. en absorbe 36^{vol}.

L'acide acétique a été indiqué comme dissolvant du butylène (M. de Luynes). Ayant fait passer un courant de butylène dans de l'acide acétique cristallisable, j'ai trouvé qu'il en dissout, à la température ordinaire, 15 pour 100 de son poids, c'est-à-dire soixante-deux fois son volume; si l'on étend d'eau l'acide acétique, le butylène se dégage.

Densité à l'état gazeux. — Un des meilleurs caractères pour montrer que le gaz ainsi obtenu est bien le butylène consiste dans la comparaison de la densité observée avec la densité calculée. Pour déterminer expérimentalement la densité du butylène, je l'ai considéré comme la vapeur d'un liquide bouillant à une basse température, et j'ai employé la méthode de Gay-Lussac.

Voici les détails de l'expérience :

Poids de l'ampoule vide..........	2^{gr},383
» remplie	2^{gr},7555
Poids de liquide..................	0^{gr},3725

L'ampoule introduite dans l'éprouvette graduée ne s'est point brisée en arrivant au sommet. En cherchant à la faire éclater par la chaleur, j'aurais craint une expansion trop rapide qui eût compromis l'opération. Je l'ai brisée par un léger choc, en introduisant dans l'éprouvette une petite masse de verre attachée à un fil de platine. Ce procédé, très simple, n'expose à aucune perte de gaz.

L'observation a été faite à deux températures différentes :

	Température.	Volume.	Pression.
	o	cc	mm
Première observation.......	12	152	733
Deuxième observation......	29,8	159	754

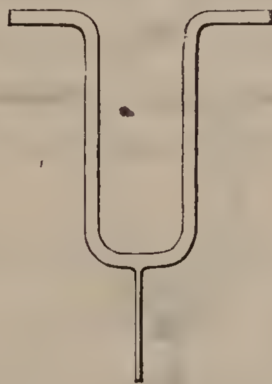
Ces données conduisent aux résultats suivants :

	Poids du litre.	Densité.
Première observation......	$2^{gr},65$	2,04
Deuxième observation......	$2^{gr},62$	2,01

Ces déterminations, ayant été faites à des températures peu éloignées du point d'ébullition, doivent être un peu trop fortes, la première plus que la seconde; elles le sont en effet, car le poids calculé d'après la formule n'est que $2^{gr},55$.

Liquéfaction. — Pour opérer la liquéfaction du gaz butylène, j'ai employé un tube refroidi de la forme indiquée par la *fig.* 1 ; le gaz y arrivait après avoir traversé

Fig. 1.



une éprouvette à dessécher remplie de chaux vive. A la suite du tube refroidi, était un tube de dégagement qui conduisait à la cuve à eau le gaz échappé à la condensation.

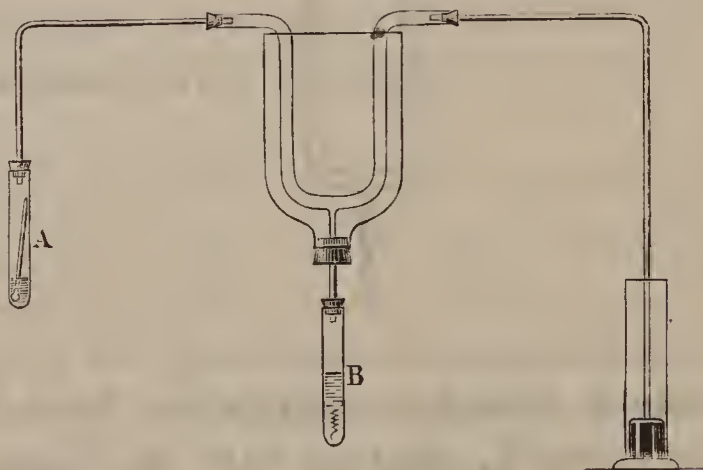
Dans une première série d'opérations, le gaz obtenu par des préparations faites avec 25^{gr} d'alcool contenait une quantité notable de gaz étrangers; aussi une partie échappait à la liquéfaction. Cependant, si la température du

bain était 18° à 20° ou moins au-dessous de zéro, l'opération marchait bien ; le gaz recueilli sur la cuve à eau, après avoir traversé le tube refroidi, ne diminuait pas de volume, si on l'y faisait passer de nouveau; ce qui montre que le butylène avait été presque totalement condensé. Avec un froid de —10° ou —12° seulement, il échappait à la condensation une quantité beaucoup plus grande de gaz.

J'ai ensuite opéré en faisant arriver directement dans le tube refroidi, et à mesure de sa production, le gaz desséché en opérant alors sur 100gr d'alcool à la fois. Cette manière de procéder est de beaucoup préférable; pendant la moitié de l'opération, le gaz se dégage assez pur pour qu'il en échappe à peine quelques bulles à la condensation.

Température d'ébullition du butylène liquide. — L'appareil qui m'a servi, tout à la fois pour purifier le butylène liquide et pour déterminer sa température d'ébullition, était disposé comme l'indique la *fig.* 2.

Fig. 2.



L'ébullition déterminée par la chaleur ambiante s'observe dans un tube d'essai A; on y a introduit un thermomètre et des fils de platine; les gaz ou vapeurs qui se dégagent de ce tube d'essai se rendent à un tube en U convenablement refroidi, à l'appendice duquel est adapté

un récipient B également refroidi; le tube de dégagement qui termine l'appareil plonge dans du mercure.

J'ai d'abord soumis à la distillation le contenu de plusieurs tubes de gaz liquéfié, obtenus précédemment; pendant une première charge du petit appareil, l'ébullition s'est produite d'une manière régulière, la température initiale étant comprise entre —3° et —3°,5. Je me suis arrêté à —2°. Le résidu mis de côté, j'ai introduit de nouveau le liquide dans le tube A; je me suis encore arrêté à la température de —2°; le résidu a été réuni au précédent, et le produit condensé en B a été reporté en A pour être distillé de nouveau. L'ébullition a été capricieuse, surtout au commencement; cependant il y a eu des périodes de régularité très prolongées, pendant lesquelles la température était —4°. Vers la fin du deuxième tiers de l'opération, la température n'avait pas varié de $\frac{1}{5}$ de degré.

Les fils de platine que j'avais mis dans le tube A avaient perdu la propriété de régulariser l'ébullition; je les ai remplacés par quelques fragments de pierre-ponce; je m'en suis bien trouvé. Quoique l'observation précédente suffise pour montrer que le butylène bout vers —4°, je vais en indiquer une autre qui l'a fait voir d'une manière encore plus précise.

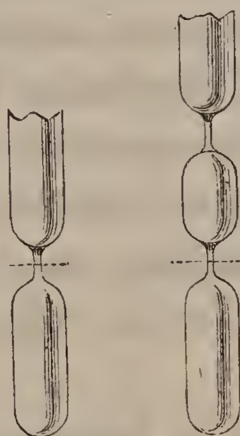
Une certaine quantité de liquide obtenu par la condensation directe du gaz à mesure de son dégagement, par suite déjà plus pur que celui employé dans les précédentes distillations, a été chargé dans le tube A. J'y ai ajouté un des produits précédents, qui me paraissait assimilable. La plus grande partie de la charge a distillé au-dessous de —3°. La température était longtemps restée entre —4° et —5°. Le liquide recueilli, repris dans le tube A, a bouilli avec une fixité remarquable; la presque totalité a distillé, la température oscillant entre —3°$\frac{2}{3}$ et —4°. Ce dernier nombre me paraît exprimer, avec une très grande approximation, la température d'ébullition du butylène.

Les résidus, mis de côté précédemment à — 2°, ont été chargés de nouveau ; ils ont recommencé à distiller à cette température : lorsque la moitié du produit eut passé, le thermomètre marquait + 1. Cette élévation de température, qui va même au-dessus de zéro, indique que le gaz butylène entraîne quelques vapeurs des produits qui se dégagent de l'alcool en même temps que lui.

Il est à remarquer aussi que, dans la distillation du produit brut, il y a production dès — 8° ou — 9°, d'abord de petites, puis de grosses bulles ; ce qui indique dans le butylène liquéfié la présence de gaz en dissolution.

Densité à l'état liquide. — Pour obtenir la densité du butylène liquide, j'ai employé un tube d'essai en verre mince (*fig.* 3), après l'avoir étiré de manière à pratiquer

Fig. 3.



un étranglement ; j'ai marqué un point de repère vers le milieu de la partie étranglée. Le tube, ainsi préparé, a été pesé vide, puis rempli d'eau à 4°, jusqu'au repère et pesé, ensuite vidé et séché ; un second étranglement a été pratiqué plus haut. Le tube a été rempli de butylène liquéfié, fermé au chalumeau à la hauteur de l'étranglement supérieur et pesé de nouveau. La température à laquelle le liquide affleurait le repère était à peu près celle du mélange dans lequel le tube avait été rempli ; la détermination plus exacte s'en faisait en plongeant le tube avec un

thermomètre dans un bain liquide dont la température s'abaissait lentement, et était rendue stationnaire lorsque le liquide affleurait l'index.

L'opération a été faite en double : le deuxième liquide offrait plus de garantie de pureté que le premier; on a trouvé :

	Température.	Densité.
Première opération.....	— 13°,5	0,635
Deuxième opération....	— 14°,2	0,639

Faraday avait trouvé, pour la densité à 12°, 0,627.

III. — *Produits accessoires de la préparation du butylène.*

En parlant de la préparation du butylène, nous avons vu que, pendant le dégagement du gaz, il distille une quantité notable d'un liquide, qui se condense dans le premier flacon laveur et y forme une couche surnageante. En réunissant les couches ainsi condensées dans plusieurs opérations, on en a bientôt assez pour en faire l'étude.

J'ai d'abord reconnu que, par la distillation, ce liquide se divise immédiatement en deux parties : l'une bouillant de 90° à 115°, l'autre au-dessus de 175°; le thermomètre monte presque tout d'un coup de 115° à 175°. Une nouvelle distillation de ce qui avait passé au-dessus de 175° y a montré un produit principal bouillant entre 175° et 190°, accompagné d'autres substances bouillant à des températures plus élevées qui ont été laissées de côté. L'autre partie a été reprise aussi ; un examen sommaire a indiqué que c'est de l'alcool butylique avec un produit bouillant vers 98° ou 100°.

Ces observations ont été confirmées par une nouvelle étude plus complète et portant sur une plus grande quantité de matière. J'ai d'abord mis de côté ce qui restait dans la cornue à 140°, pour m'occuper du produit qui

distille avec l'alcool butylique au-dessous de cette température. La séparation de ce produit a été très pénible; après un grand nombre de rectifications et de fractionnements méthodiques, j'ai reconnu que la température d'ébullition diffère peu de 98°.

J'avais opéré en prenant la température du liquide en ébullition; en répétant cette détermination et mesurant cette fois la température dans la vapeur, j'ai trouvé la confirmation de ce nombre.

La grande difficulté de purifier ce liquide tient à la propriété qu'il possède d'avoir son point d'ébullition considérablement abaissé par la présence de l'eau, dont il semble toujours retenir une petite quantité. Si on le distille avec un excès d'eau, c'est-à-dire avec assez d'eau pour qu'il se forme deux couches superposées, la température d'ébullition prise dans le liquide est abaissée de plus de 10°; la température demeure ainsi abaissée tant qu'il reste de l'eau non dissoute et il passe simultanément de l'eau et de ce produit dans la proportion constante de $\frac{1}{10}$ d'eau et $\frac{9}{10}$ du produit. Lorsqu'il n'y a plus d'eau en excès, la température va en s'élevant et le rapport est modifié: il passe de moins en moins d'eau. Mais la faible proportion d'eau entraînée permet de prévoir qu'avant d'avoir expulsé toute l'eau on sera obligé de faire passer beaucoup de l'autre liquide lui-même. D'ailleurs, l'alcool butylique, qui jouit aussi de la propriété d'avoir son point d'ébullition abaissé par l'eau [1], tend à retenir l'eau dans le produit bouillant à 98°, et par l'action réciproque de l'eau est lui-même entraîné avec ce produit.

Mais il y a une autre difficulté; en reprenant tout ce qui me restait de liquides plus ou moins purifiés, contenant le produit bouillant à 98°, en vue d'en obtenir une

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 358; 1871.

plus grande quantité, je suis arrivé à séparer un autre produit bouillant à la température de 103°.

Ce nouveau corps se trouve, lui aussi, dans des conditions telles, qu'il n'est pas moins difficile de le purifier complètement par des distillations successives, notamment de l'obtenir exempt d'alcool butylique.

On pourrait craindre qu'il ne fût qu'un mélange bouillant à température constante du produit précédent et d'alcool butylique. L'observation suivante ne permet pas cette hypothèse.

A une certaine quantité de ce produit bouillant à 103° j'ai ajouté du sodium : il s'est produit une action, d'abord énergique et de peu de durée, ensuite très lente. Ce changement s'est manifesté d'une manière brusque. Après la période d'action vive, j'ai séparé le sodium et distillé. J'ai opéré de même sur le produit bouillant à 98°. Dans un cas, j'ai retrouvé un liquide bouillant à 103°, dans l'autre un liquide bouillant à 98°.

Quant à l'autre produit bouillant à une température plus élevée que l'alcool butylique, j'ai pu, dès la première reprise, reconnaître qu'il bout vers 180°. Après plusieurs rectifications dans lesquelles j'ai procédé par rapprochement de limites, en éliminant chaque fois un peu de liquide au commencement et à la fin, j'ai obtenu un premier échantillon entre 179°,5 et 182°, presque tout ayant passé dans le voisinage de 180° ; un deuxième échantillon un peu moins pur a été recueilli de 179° à 183°. De nouvelles opérations ont permis d'adopter 180° pour la température d'ébullition de ce liquide.

Il est quelquefois arrivé que, dans les premières rectifications, le liquide passait légèrement coloré en jaune, même d'abord un peu trouble, et du jour au lendemain il se déposait au fond des flacons une petite quantité (une goutte) d'un liquide foncé oléagineux, auquel le produit, incomplètement purifié, devait probablement son odeur parti-

culière, rappelant l'acide sulfureux. Je n'ai point toujours observé la même coloration et le même trouble au début; la différence pouvait bien provenir de ce que j'employais dans le flacon laveur, tantôt de la soude, tantôt de la chaux.

Ce produit bouillant à 180° est relativement peu abondant.

Produit bouillant à 98°.

I. Liquide employé, 0,261. Résultats trouvés :

	Eau	0,314
	Acide carbonique	0,7075
d'où		
	Hydrogène	0,0349
	Carbone	0,1930
		0,2279

II. Liquide employé, 0,2925. Résultats trouvés :

	Eau	0,376
	Acide carbonique	0,798
d'où		
	Hydrogène	0,0418
	Carbone	0,2176
		0,2594

III. Liquide employé, 0,222. Résultats trouvés :

	Eau	0,279
	Acide carbonique	0,601
d'où		
	Hydrogène	0,0310
	Carbone	0,1639
		0,1949

Dans ces analyses, la somme du carbone et de l'hydrogène est loin de représenter le poids de liquide employé; il doit y avoir de l'oxygène. En rapportant à 100 parties

de liquide employé les résultats trouvés et évaluant l'oxygène par différence, on a en centièmes :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Hydrogène....	13,4	14,3	14,0	13,9
Carbone.....	73,9	74,4	73,8	74,0
Oxygène.....	12,7	11,3	12,2	12,1

La formule $C^{18}H^{16}O^{2}$ (¹) correspond à :

Hydrogène...........	13,85
Carbone.........	73,85
Oxygène............	12,3
	100,00

Le produit analysé peut donc être représenté par la formule $C^{18}H^{16}O^{2}$ ou bien, dans les notations atomiques, $C^{9}H^{16}O^{2}$.

Il est sans action sur la lumière polarisée.

Ce produit est susceptible d'agir sur les acides pour former les éthers composés correspondants. J'ai fait deux observations portant sur les acides acétique et butyrique.

Dans un mélange de 16gr de cette substance et 15gr d'acide acétique cristallisable, il s'était développé au bout de quelques jours une odeur éthérée très sensible, et, après cinq mois de contact, une mesure acidimétrique m'a fait voir que le sixième de l'acide environ avait disparu. Plus tard, il s'est formé dans le flacon deux couches superposées.

J'ai, d'autre part, fait un mélange de la même substance et d'acide butyrique monohydraté (acide d'oxydation).

Après avoir abandonné ces flacons, le premier deux ans et demi, le second plus de deux années, j'en ai fait l'examen.

Premier flacon. — L'odeur caractérisait parfaitement

(¹) C = 6, H = 1, O = 8.

l'acétate butylique. Après séparation de la couche non miscible à l'eau, je l'ai agitée avec de la craie et distillée. Le produit a passé entre 101° et 104°, mesurés dans la vapeur ([1]). Ce résultat est insuffisant pour montrer la nature de ce liquide. Je l'ai distillé sur de la potasse; la température, prise dans la vapeur, a monté de 84° à 90°, où elle s'est maintenue. Le produit qui nous occupe bout en présence de l'eau à 84°, et 90° est la température d'ébullition de l'alcool butylique en présence d'un excès d'eau. Les limites de température observées sont donc bien l'indice d'un mélange du produit bouillant à 98°, d'alcool butylique et d'eau. La décomposition de l'éther butylacétique fournit de l'alcool butylique; s'il se retrouve du produit primitif, c'est que celui-ci entre en nature dans l'éther composé. Cette remarque trouvera son importance, mais il faudrait montrer le résidu non attaqué autrement qu'en mélange; l'observation suivante s'y prête mieux.

Deuxième flacon. — Comme dans le premier cas, il s'était formé un éther. L'odeur indiquait de la manière la plus exacte le butyrate butylique. Ce liquide a été séparé par distillation en deux parties, la coupure a été faite à 120°. Au-dessous de 120°, devait se trouver la partie non éthérifiée du liquide employé; au-dessus, l'éther formé et l'excès d'acide ([2]).

La première partie, redistillée après déshydratation sur le carbonate de potasse, a passé de 94° à 98°, ce qui montre le résidu non attaqué identique au produit employé. Quant à la deuxième partie, recueillie au-dessus de 120°, elle a été traitée par de la potasse et a donné de l'alcool butylique.

([1]) La température d'ébullition de l'acétate butylique est 114° (Wurtz); 116°,5 (Is. Pierre et Puchot).

([2]) La température d'ébullition du butyrate est 149°,5 (Is. Pierre et Puchot).

Densité de vapeur. — J'ai d'abord trouvé 3,30 pour la densité de vapeur de ce produit, calculée au moyen des données qui suivent :

Poids du ballon plein d'air	67gr,358
Température du bain	153°
Pression atmosphérique.	761mm
Poids du ballon avec vapeur.... .	67gr,982
Température de la balance	8°
Pression	760mm
Capacité du ballon........	407cc,4
Air resté.........	2cc,5

En la reprenant sur un autre échantillon très pur, j'ai trouvé dans une première détermination 3,37, en opérant à 164°,4 et dans une autre 3,35, à la température de 152°,5.

	I.	II.
Poids du ballon plein d'air..	70gr,084	77gr,962
Température du bain.... .	164°,4	152°,5
Pression	757mm	754mm
Poids du ballon avec vapeur.	70gr,704	77gr,617
Température de la balance..	12°	13°
Pression.................	757mm	754mm
Capacité du ballon........	429cc,05	433cc,24
Air resté.................	7cc	5cc,4

Densité à l'état liquide. — La détermination de cette densité avec l'un des premiers échantillons obtenus m'a donné :

A 0°	0,7697
A 46°,4..	0,7298
A 74°,3	0,7040

En reprenant cette densité sur un liquide très pur, j'ai trouvé :

A 0°	0,766
A 48°,75...........	0,724

Produit bouillant à 103°. Densité de vapeur.

	I.	II.
Poids du ballon..........	47^{gr},480	115^{gr},351
Température du bain......	189°,7	167°,3
Pression à la fermeture....	752^{mm}	751^{mm}
Poids du ballon avec vapeur.	48^{gr},046	116^{gr},031
Température de la balance..	15°	16°
Pression................	742^{mm}	752^{mm}
Capacité du ballon........	485^{cc},90	482^{cc},57
Air resté................	5^{cc},8	5^{cc},0

Le calcul donne 3,30 et 3,34, moyenne 3,32. Ce résultat est presque identique avec la densité trouvée pour le produit bouillant à 98°. L'analyse a fait voir que la composition correspond aussi à la formule $C^{16}H^{18}O^2$.

	I.	II.	Théorie.
Hydrogène........	13,9	14,4	13,85
Carbone..........	72,9	73,3	73,85

Les produits bouillant à 98° et à 103° sont isomères.

Il se rencontre un cas analogue d'isomérie dans la préparation de l'éther chlorhydrique, de l'alcool butylique de fermentation. En même temps que le chlorure, on peut obtenir un autre liquide signalé par M. Boutlerow, et que j'ai eu moi-même occasion d'observer. M. Boutlerow le considère comme le chlorure de l'alcool tertiaire. Je lui ai trouvé la composition centésimale et la densité de vapeur, qui conviennent à la formule C^8H^9Cl; sa température d'ébullition est 54,5 à 55. Je n'ai pas observé ce chlorure, toutes les fois que j'ai préparé l'éther butylchlorhydrique, mais seulement lorsque j'opérais, en faisant tomber goutte à goutte l'alcool sur le perchlorure de phosphore.

La densité de vapeur expérimentale des deux produits

bouillant à 98° et à 103° est 3,36, la densité calculée est 4,50; la différence entre ces deux nombres est donc considérable; le premier étant les trois quarts du second.

La densité observée est moindre que la densité calculée; on ne peut donc dire que la vapeur était encore loin de l'état de gaz parfait. D'ailleurs, pour m'assurer qu'une irrégularité dans le coefficient de la dilatation ne détermine pas cette particularité aux températures de 150° ou 160°, j'ai repris encore une fois la densité du produit bouillant à 98°, mais à la température beaucoup plus élevée de 195°.

Poids du ballon	85,27
Température du bain	195°
Pression	758mm
Poids du ballon avec vapeur	85,91
Température de la balance	22°
Pression	758mm
Capacité du ballon	483cc,3
Air resté	8,5

Le calcul conduit encore au nombre 3,37.

En faisant passer dans un tube chauffé à 195° la vapeur du même produit, je me suis assuré que le liquide condensé bout à 98°, aussi bien que le produit employé. On ne peut donc dire qu'on est en présence d'un corps décomposé d'une manière permanente par la chaleur.

Les circonstances dans lesquelles a été obtenu le produit bouillant à 98°, celles dans lesquelles il va encore se former, sa composition, son aptitude à se combiner avec les acides autoriseraient à le considérer comme l'oxyde de butyle homologue de l'éther sulfurique ordinaire; mais la densité de vapeur s'oppose à cette conclusion.

Malgré l'incertitude qui subsiste sur sa constitution, il m'a paru utile de faire connaître un produit qui résulte,

dans des circonstances bien définies, de la décomposition de l'alcool butylique.

Produit bouillant à 180°.

I. Liquide employé, 0,247. Résultats trouvés :

Eau	0,308
Acide carbonique.......	0,775

d'où

		Pour 100.
Hydrogène.....	0,0342	13,9
Carbone.......	0,2114	85,6

II. Liquide employé, 0,1615. Résultats trouvés :

Eau	0,212
Acide carbonique.......	0,508

d'où

		Pour 100.
Hydrogène...	0,0236	14,6
Carbone	0,1385	85,7

La formule C^8H^8 demande :

	Pour 100.
Hydrogène	14,3
Carbone	85,7

Le produit bouillant à 180° a donc la même composition centésimale que le butylène.

Densités. — J'ai trouvé pour la densité de vapeur de ce produit : 6,115 en opérant à 225°,75, et, par une autre détermination sur un produit très pur, 6,13 à la température de 243°,5. Voici les données des expériences :

	I.	II.
Poids du ballon plein d'air...	$82^{gr},024$	$69^{gr},21$
Température du bain...... .	225°,75	243°,5
Pression..................	758^{mm}	749^{mm}

	I.	II.
Poids du ballon avec vapeur..	$83^{gr},388$	$70^{gr},367$
Température de la balance....	8°	12°
Pression..............	750^{mm}	749^{mm}
Capacité du ballon..........	$456^{cc},65$	$398^{cc},0$
Air resté..................	$7^{cc},2$	$3^{cc},2$

Le liquide provenant de la condensation de la vapeur par refroidissement après la fermeture du ballon était un peu ambré, comme si le produit avait subi une légère altération.

La densité du produit à l'état liquide a été trouvée :

A 0°....................	0,782
A 51°,6..................	0,7435
A 99°,5..................	0,707

Une autre détermination faite sur un produit très pur a donné :

A 0°....................	0,785
A 44°,9..................	0,751

La densité de vapeur (6,12), qui vient d'être trouvée, est supérieure au triple de la densité calculée dans l'hypothèse de la formule C^8H^8, c'est-à-dire qu'elle est supérieure à la densité calculée du tributylène; il n'est pas impossible que ce liquide visqueux ne donne une vapeur différant encore notablement d'un gaz; la légère altération que l'élévation de température paraît avoir produite sur la vapeur peut avoir déterminé une polymérisation partielle capable d'augmenter la densité de la vapeur. Cependant la différence est trop considérable pour dire que le corps obtenu est le tributylène. J'aurai à revenir plus loin sur ce produit. Il se comportera comme du tributylène, retenant en mélange de petites quantités d'isomères plus condensés.

IV. — *Diverses circonstances de production des produits bouillant à 98° et à 180°.*

A. Les proportions d'alcool, d'acide et de sels employés dans les opérations qui ont donné ces deux produits en même temps que le butylène avaient été déterminées en vue du meilleur rendement en gaz. Peut-être, en modifiant les conditions de la préparation, pourrait-on arriver à obtenir l'un ou l'autre de ces produits, ou tous les deux, en quantité plus abondante. On peut, en effet, se demander s'il ne serait pas possible de préparer un éther butylique, comme on prépare l'éther ordinaire.

Un essai en a été fait au moyen d'un appareil analogue à celui qui sert dans les laboratoires à la préparation de l'éther ordinaire.

On a pu extraire du produit distillé deux liquides : l'un bouillant entre 98°,5 et 99°,5, l'autre entre 178° et 181°; mais le très faible rendement obtenu n'a pas engagé à poursuivre cette recherche; néanmoins j'ai cru devoir examiner ces deux produits, afin de constater leur identité avec ceux qui viennent d'être étudiés.

Premier produit.

	Densité.
A 0°	0,770
A 42°	0,734

résultats identiques à ceux de la première détermination indiqués page 521.

Pour la densité de vapeur, j'ai trouvé 3,28 nombre qui diffère encore très peu de la première détermination ci-dessus (p. 521).

I. Liquide employé, 0,314. Résultats trouvés:

Eau	0,3995
Acide carbonique	0,855

d'où

		Pour 100.
Hydrogène...	0,0444	14,1
Carbone.....	0,2332	74,3
Oxygène.....		11,6
		100,0

II. Liquide employé, 0,323. Résultats trouvés :

Eau.................	0,413
Acide carbonique.......	0,875

d'où

Hydrogène...	0,0469	14,2
Carbone.....	0,2386	73,9
Oxygène...............		11,9
		100,0

Deuxième produit.

	Densité.
A 0°.........................	0,783
A 60°,5....................	0,738
A 100°,2......................	0,707
Densité de vapeur.......	6,12

La comparaison de ces nombres avec ceux qui ont été donnés précédemment (p. 524) est entièrement satisfaisante.

B. Lorsque, après avoir préparé le chlorure butylique par le perchlorure de phosphore, on continue de chauffer la cornue qui contient le résidu acide, il arrive un moment où la matière se décompose spontanément, en donnant lieu à des gaz et à un liquide mobile, insoluble dans l'eau. Par des rectifications méthodiques, ce liquide donne deux produits, bouillant l'un de 98°,5 à 99°,5, l'autre de 178° à 181° ([1]).

Il y avait tout lieu de croire que ces liquides sont les

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 311; 1871.

mêmes que les précédents; pour mettre cette identité hors de doute, j'ai pris leurs densités.

Pour le premier, j'ai trouvé la densité à zéro égale à 0,7678 et la densité de vapeur égale à 3,33.

Pour l'autre produit, la densité à zéro est égale à 0,780 et la densité de vapeur à 6,17.

La comparaison de ces nombres avec ceux des pages 521 et 524 ne donne pas un accord complet; mais cela n'a rien de surprenant, si l'on tient compte de cette circonstance, que les produits obtenus par la décomposition spontanée n'avaient pas été assez abondants pour être purifiés avec toute la rigueur désirable.

C. Les phénomènes de décomposition qui ont donné lieu à ces deux produits, dans la préparation du chlorure butylique, peuvent être obtenus dans toutes leurs circonstances, sans passer par la préparation du chlorure butylique, par conséquent sans employer le perchlorure de phosphore. On y arrive en faisant agir de l'acide phosphorique anhydre sur l'alcool butylique.

J'ai opéré en versant, dans un petit ballon, 30gr d'alcool butylique et ajoutant, par petites quantités, environ 15gr d'acide phosphorique anhydre. J'avais soin d'éviter l'échauffement du ballon.

Après avoir laissé le ballon au moins quelques heures, je l'ajustais à un appareil distillatoire muni d'un thermomètre donnant la température de la vapeur.

Au début, le thermomètre monte à 108°, ce qui indique le départ d'un peu d'alcool butylique en excès; bientôt des fumées se manifestent dans l'appareil et il se dégage, en quantité, un gaz très dense.

Peu à peu, le liquide du ballon devient mousseux; il arrive bientôt un moment où la mousse tend à augmenter rapidement. Alors il faut se hâter d'éteindre le feu; la mousse tombe, et il se produit dans le liquide une vive crépitation, accompagnée d'une distillation rapide; puis,

après quelques instants, tout retombe dans le calme; l'opération est finie.

Si l'on a eu soin d'enlever du récipient l'alcool butylique qui a passé au commencement, le liquide condensé se compose presque exclusivement du produit bouillant à 98°; l'autre, moins volatil, reste sur le résidu d'acide phosphorique sirupeux.

DEUXIÈME PARTIE.

I. — *Action de l'acide sulfurique sur le butylène.*

Parmi les substances sur lesquelles on pouvait songer à faire agir le butylène, une des premières qui se présentent est l'acide sulfurique. Cet acide absorbe l'éthylène et le propylène, pour donner lieu ensuite, par addition d'eau, à la production d'alcool vinique et d'alcool isopropylique. Quant aux carbures d'un équivalent élevé, il les carbonise ou les modifie isomériquement (M. Berthelot).

Pour obtenir la réaction de l'acide sulfurique sur le butylène, j'ai préparé ce gaz en opérant chaque fois sur 100^{gr} d'alcool et le faisant arriver dans l'acide à mesure de sa production. Après avoir traversé les flacons laveurs de l'appareil et une éprouvette où il se desséchait sur de la chaux, le gaz se rendait dans une éprouvette à pied, contenant 100^{gr} d'acide sulfurique concentré, par un tube plongeant au fond de l'acide. Cette première éprouvette était elle-même suivie de deux autres, contenant aussi de l'acide destiné à retenir le gaz qui aurait échappé à l'action de la première.

Le gaz se condense dans l'acide avec un dégagement notable de chaleur; aussi la première éprouvette était plongée dans de l'eau froide. Au bout d'un temps peu considérable, il se formait à la surface de l'acide, dans la

première éprouvette, une couche de liquide, limpide, incolore, nettement séparée (1). A la surface de séparation, il s'est formé une pellicule solide, jaune; mais elle était en trop petite quantité pour pouvoir être séparée et étudiée. L'acide sulfurique a pris une couleur rouge, en restant d'autant plus trouble qu'il avait été traversé par un plus grand volume de gaz.

J'ai pu faire passer, dans le même acide, le butylène provenant de onze préparations; après la onzième, il se séparait une couche liquide sur la deuxième éprouvette. L'opération a été arrêtée; j'avais, de deux en deux charges, enlevé, au moyen d'une pipette, la couche supérieure formée. Il s'en est produit en moyenne $17^{gr},5$ pour 100^{gr} d'alcool butylique employé; l'acide de l'éprouvette gagnait lui-même 2^{gr} à 3^{gr}.

Un premier examen de ce liquide, obtenu par la transformation du butylène, a montré qu'il est très complexe et susceptible de se dédoubler en un grand nombre de produits distincts. Pour faciliter leur séparation, j'ai fait une seconde opération en tout semblable à la première. Par de très nombreuses distillations fractionnées, j'ai obtenu :

1°	Traces d'un produit bouillant au-dessous de..	100°
2°	Un produit bouillant vers...............	115
3°	» »	180
4°	» »	189
5°	» »	206
6°	» »	225
7°	» »	244
8°	» »	255
9°	» »	275
10°	» »	295

(1) M. Berthelot ayant dirigé du gaz de l'éclairage à travers une colonne de ponce sulfurique, a obtenu un liquide séparable en deux couches; l'une formée par de l'acide sulfurique plus ou moins altéré, l'autre formée par des hydrocarbures (*Comptes rendus*, 24 avril 1876).

Au-dessus de 300°, j'ai encore distillé une certaine quantité de liquide, mais sans prendre la température; il restait à la fin un abondant résidu noir et très épais qui n'avait pas dû préexister; pendant la rectification, le liquide avait subi une altération manifeste qui pouvait bien être due à des traces d'acide sulfurique, agissant très énergiquement sous l'influence de la température élevée.

J'ai essayé si, en employant de l'acide plus faible, il n'y aurait point encore transformation du butylène, mais en un moins grand nombre de produits distincts.

Une première opération a été commencée avec de l'acide ordinaire étendu de 50 pour 100 d'eau : le gaz le traversait sans se condenser; vers le milieu de cette opération, j'ai substitué à l'acide trop affaibli de l'acide bihydraté (cristallisable à 7°,5); le gaz a été arrêté, il s'est bientôt formé une couche au-dessus de l'acide; l'acide bihydraté prend une couleur moins foncée que l'acide concentré, il prend seulement une teinte jaune.

Plusieurs opérations ont été faites dans ces conditions, l'une d'elles a donné 19^{gr} pour augmentation de poids de la première éprouvette; une autre, 22^{gr}.

Les produits de plusieurs opérations ont été réunis pour être soumis à un fractionnement méthodique par distillation; il s'est d'abord dégagé un gaz combustible à la manière du butylène; ensuite le liquide est entré en ébullition entre 120° et 130°. La température a monté vite jusque vers 175°; à partir de là, elle a continué à s'élever, mais plus lentement; vers 290°, il ne restait dans la cornue que 2^{cc} à 3^{cc}, qui, lavés par l'eau, n'ont accusé qu'une quantité insignifiante d'acide sulfurique.

En reprenant les produits de cette première distillation, j'ai dû m'arrêter à 260°, ce qui montre que les produits supérieurs à 250° n'étaient qu'en quantité extrêmement petite; les produits les plus abondants ont été ceux qui bouillent à 180° et à 195°; les autres étaient de moins

en moins abondants à mesure que la température s'élevait.

L'avantage de cette opération sur les précédentes peut n'être pas dû seulement à une modification moins complète du butylène pendant son passage à travers l'acide, mais aussi à ce que les produits déjà formés sont moins altérés, pendant la rectification sous l'influence de la chaleur et de traces d'acide sulfurique qu'ils ont pu retenir.

Il peut donc être utile de laver les produits avant de les distiller, surtout dans le cas où l'on a opéré avec de l'acide concentré ; j'avais d'abord hésité à le faire, dans la crainte de dénaturer les produits.

En réunissant les liquides analogues de diverses opérations, il m'a été possible d'arriver à séparer encore d'autres produits ; c'est ainsi que j'en ai trouvé un à 172°, un autre à 198°, que j'ai reconnu l'existence d'un autre vers 235° ; ce qui donne, pour la suite des corps observés, en les désignant par leurs températures d'ébullition :

115, 172, 180, 189, 198, 206,
215, 225, 235, 244, 255, ...

A partir du produit bouillant à 175°, les accroissements de température forment sensiblement une progression arithmétique ; ce qui donne à penser qu'ils présentent des analogies dans leur constitution et que le produit bouillant à 115° s'en éloigne ; c'est, en effet, ce qui va résulter de l'examen de ces corps, ou au moins d'un certain nombre d'entre eux.

Produit bouillant vers 115°.

Lorsque j'ai cherché, pour la première fois, quelle était la composition de ce corps, je n'avais pas à ma disposition un produit suffisamment pur. J'avais pensé que

c'était un carbure dont la composition pouvait se représenter par $C^{16}H^{18}$ [1].

De nouvelles déterminations effectuées, lorsque la possession d'une plus grande quantité de ce liquide m'a permis de la mieux purifier, m'ont donné :

I. Liquide employé, 0gr, 199. Résultats trouvés :

Eau..................	0,268
Acide carbonique.......	0,6 7

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0298	14,97
Carbone....	0,1683	84,57
Perte..........		0,46

II. Liquide employé, 0gr, 3695. Résultats trouvés :

Eau..................	0,500
Acide carbonique.......	0,145

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0555	15,02
Carbone....	0,3123	84,52
Perte..........		0,46

La moyenne de ces deux analyses est :

	Pour 100.
Hydrogène..........	15
Carbone.............	84,55

Si l'on prend le rapport de l'hydrogène au carbone, on trouve pour 48 de carbone 8,51 d'hydrogène, ou bien, pour 8éq de carbone, 8éq,5 d'hydrogène. Le produit n'est donc pas encore complètement pur, il renferme encore

(1) Je l'ai indiqué dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, 1877, 2e semestre).

un excès d'hydrogène; une purification complète conduirait à la formule $C^{16}H^{16}$.

La densité de vapeur de ce produit prise à 172° est 4,18; la densité théorique correspondant à la formule $C^{16}H^{16}$ serait 3,88.

Produit bouillant à 172°.

I. Liquide employé, 0,234. Résultats trouvés :

Eau	0,308
Acide carbonique.......	0,727

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0342	14,6
Carbone....	0,1983	84,65

II. Liquide employé, 0,221. Résultats trouvés :

Eau..................	0,288
Acide carbonique.......	0,688

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0320	14,5
Carbone.. .	0,1876	84,9

La première de ces analyses donne pour un équivalent de carbone $1^{éq}$,03 d'hydrogène, et la seconde $1^{éq}$,05. Densité de vapeur prise à la température de 227° : 5,90.

Produit bouillant à 180°.

Ce produit offre un intérêt tout particulier : sa température d'ébullition est celle d'un des liquides accessoires de la préparation du butylène.

I. Résultats trouvés :

Eau	0,318
Acide carbonique.......	0,739

d'où

Hydrogène	0,0353
Carbone............	0,2015

Ce qui donne, pour 1^éq de carbone, 1^éq,05 d'hydrogène.

II. Liquide employé, 0,178. Résultats trouvés :

Eau	0,234
Acide carbonique.......	0,557

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0260	14,6
Carbone....	0,1529	85,9

Ce qui donne, pour 1^éq de carbone, 1^éq,02 d'hydrogène.
Densité de vapeur déterminée à 245° : 6,13.

	Densité du liquide.
A 0°.................	0,779
A 14°................	0,768

Ce produit contient exactement 1^éq d'hydrogène pour 1^éq de carbone; sa densité, à l'état liquide, diffère peu de celle qui a été trouvée précédemment pour l'un des liquides obtenus en même temps que le gaz butylène; la densité de vapeur est identique. On peut donc, sans hésitation, identifier ces deux produits.

Dans un Mémoire récent ([1]), M. Boutlerow a décrit sous le nom d'*isotributylène* un produit obtenu également par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le butylène. Cet isotributylène bout de 177°,5 à 179°; sa densité est

A 0°.................	0,774
A 50°................	0,746
Densité de vapeur......	5,85

([1]) *Mémoires de la Société impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*; 1879.

La température d'ébullition semblerait indiquer que notre produit n'est autre que cet isotributylène; mais j'ai constamment trouvé, pour la densité de vapeur, des nombres voisins de 6,12. La densité à l'état liquide diffère aussi. De plus, le produit précédent (bouillant à 172°) m'a donné pour densité de vapeur 5,90, nombre qui se rapproche de 5,85 trouvé par M. Boutlerow; la densité théorique de l'isotributylène est 5,83.

Produit bouillant à 189°.

I. Liquide employé, 0,1935. Résultats trouvés :

Eau	0,249
Acide carbonique	0,586

d'où

		Pour 100.
Hydrogène	0,0277	14,3
Carbone	0,1598	84,5

II. Liquide employé, 0,2205. Résultats trouvés.

Eau	0,287
Acide carbonique	0,683

d'où

		Pour 100.
Hydrogène	0,0319	14,46
Carbone	0,1863	84,49

ce qui donne, pour $1^{éq}$ de carbone, $1^{éq},04$ d'hydrogène dans le premier cas et $1^{éq},03$ dans le second.

La densité de vapeur déterminée à 262° est 6,49.

Produit bouillant à 198°.

I. Liquide employé, 0,2285. Résultats trouvés.

Eau	0,303
Acide carbonique	0,718

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0337	14,7
Carbone....	0,1958	85,7

ce qui donne, pour $1^{éq}$ de carbone, $1^{éq}$,03 d'hydrogène. Densité de vapeur déterminée à 264°,5 : 6,65.

Produit bouillant à 206°.

I. Liquide employé, 0,219. Résultats trouvés :

Eau....................	0,281
Acide carbonique.......	0,695

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0312	14,2
Carbone....	0,1895	86,5

ce qui donne, pour $1^{éq}$ de carbone, $0^{éq}$,99 d'hydrogène.

Par suite d'un accident, la densité de vapeur n'a pu être obtenue.

Produit bouillant vers 215°.

Densité de vapeur observée à 270° : 7,30.

Produit bouillant vers 225°.

Densité de vapeur, moyenne de deux déterminations, l'une à 277°, l'autre à 279°,5 : 7,88.

Produit bouillant vers 244°.

I. Liquide employé, 0,238. Résultats trouvés :

Eau..................	0,310
Acide carbonique.......	0,349

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0344	14,4
Carbone....	0,2043	85,8

ce qui donne, pour $1^{éq}$ de carbone, $1^{éq}$,01 d'hydrogène.

Densité de vapeur observée à 301° : 8,64.

Produit bouillant vers 275°.

Liquide employé, 0,224. Résultats trouvés

Eau	0,292
Acide carbonique.......	0,701

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0324	14,5
Carbone....	0,1912	85,35

ce qui donne, pour $1^{éq}$ de carbone, $1^{éq},02$ d'hydrogène.

Produits supérieurs à 300°.

Liquide employé, 0,241. Résultats trouvés.

Eau	0,302
Acide carbonique.......	0,756

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0335	13,9
Carbone.. .	0,2062	85,56

ce qui donne, pour $1^{éq}$ de carbone, $0^{éq},97$ d'hydrogene.

Analyse d'un autre échantillon.

Liquide employé, 0,221. Résultats trouvés.

Eau..................	0,287
Acide carbonique.......	0,689

d'où

		Pour 100.
Hydrogène..	0,0319	14,45
Carbone....	0,1879	85,02

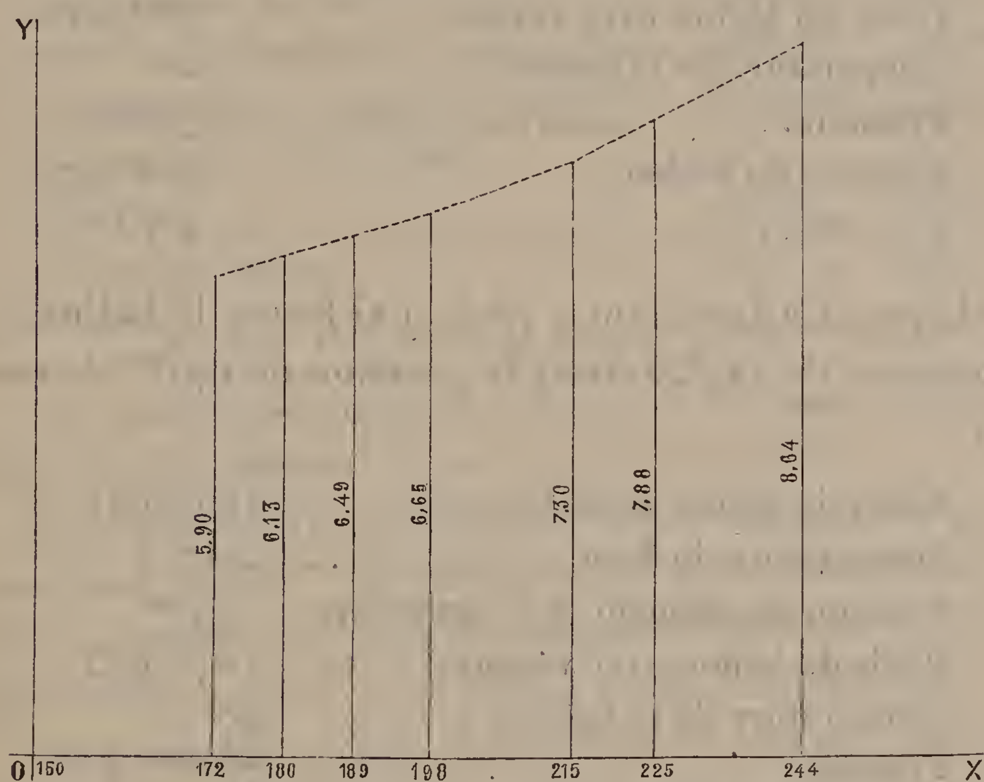
ou bien, pour $1^{éq}$ de carbone, $1^{éq},2$ d'hydrogène.

L'inspection des nombres qui précèdent montre que

tous ces produits se composent de carbone et d'hydrogène dans le rapport des équivalents de ces éléments; ils sont isomères du butylène.

Si l'on compare les unes aux autres leurs densités de vapeur (à l'exception de celle du produit bouillant à 115°), on reconnaît qu'elles croissent d'une manière régulière, avec les températures d'ébullition; cela ressort de l'inspection de la *fig.* 4 : sur l'axe des x sont portées les

Fig. 4.



températures d'ébullition de ces corps, et les ordonnées représentent leurs densités respectives. On voit qu'une courbe très sensiblement régulière passe par les points obtenus. Mais la discussion de ces densités ne conduit pas à l'établissement de formules rationnelles pour représenter cette série de corps.

Je n'ai pas été conduit à des résultats plus faciles à interpréter, en prenant quelques-unes de ces densités dans d'autres conditions, sous pression réduite et à différentes températures.

J'ai d'abord repris, sous faible pression, les densités

des produits bouillant à 180° et 189°, à des températures comparables à celles auxquelles avaient été prises les densités des mêmes corps sous la pression atmosphérique. Ainsi, pour le produit bouillant à 180°, j'ai fermé le ballon à 222° sous la pression de 138^{mm} de mercure. Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon plein d'air..........	$79^{gr},159$
Température du bain...............	222°
Pression au moment de la fermeture...	138^{mm}
Poids du ballon avec vapeur.........	$78^{gr},946$
Température de la balance..........	20°
Pression..........................	760^{mm}
Capacité du ballon................	$503^{cc},97$
Air resté.........................	$4^{cc},5$

Pour le produit bouillant à 189°, j'ai fermé le ballon à la température de 229°,5, sous la pression de 149^{mm} de mercure :

Poids du ballon plein d'air........	$105^{gr},081$
Température du bain.............	229°,5
Pression au moment de la fermeture.	149^{mm}
Poids du ballon avec vapeur.......	$104^{gr},933$
Température de la balance........	20°
Pression.......................	$763^{mm},4$
Capacité du ballon..............	477^{cc}
Air resté.......................	$2^{cc},8$

En partant de ces nombres, j'ai trouvé, pour la densité de vapeur du produit bouillant à 180°, le nombre 6,34, supérieur à celui qui avait été obtenu dans l'opération faite sous la pression ordinaire, et 6,80 pour la densité de vapeur du produit bouillant à 189° ; ce nombre est aussi plus élevé que celui qui avait été obtenu sous la pression atmosphérique.

Les différences entre chacun de ces résultats et les précédents sont des grandeurs comparables.

Comme on pourrait encore craindre que, sous l'influence de ces températures élevées, il ne se fût produit des polymérisations, j'ai pris deux nouvelles densités en opérant sur le produit bouillant 180°; mais, à des températures moins élevées : la première, à 177°, sous la pression de 105^{mm} de mercure; la seconde, à 160°,2, sous la pression de 112^{mm} :

	I.	II.
Poids du ballon plein d'air........	67^{gr},243	94^{gr},130
Température du bain............	177°,5	160°,2
Pression au moment de la fermeture.	105^{mm}	112^{mm}
Poids du ballon rempli de vapeur..	66^{gr},950	93^{gr},388
Température de la balance........	20°	21°
Pression........................	763^{mm}	761^{mm}
Capacité du ballon...............	517^{cc},9	499^{cc},0
Air resté........................	6^{cc},4	5^{cc},0

Ces deux opérations ont, l'une et l'autre, donné pour la densité de vapeur 6,70.

Tous ces résultats indiquent des mélanges; le produit bouillant à 180° lui-même, bien qu'obtenu en diverses circonstances, avec le même point d'ébullition et la même densité de vapeur, n'est pas un produit homogène.

Pour mettre encore mieux en évidence, j'ai eu recours à des distillations sous pression réduite. En voici un exemple :

J'ai chargé dans une cornue un peu du liquide recueilli entre 220° et 230° : la pression ayant été abaissée à 50^{mm}, le départ a eu lieu à 122°, le thermomètre a monté d'une manière continue jusqu'à 160°. La pression a été abaissée à 14^{mm}; l'ébullition a repris à 145° et le thermomètre a continué de monter. La pression ayant encore été abaissée à 9^{mm}, le thermomètre a monté jusqu'à 190°; l'opération a été interrompue.

J'ai porté spécialement mon attention sur le produit bouillant à 180°, mais en employant celui qui provenait

de la préparation du butylène. Sous la pression de 50^{mm} de mercure, il se sépare nettement un produit bouillant à 96°, mais vers la fin il y a élévation notable de température.

J'ai trouvé 6,6 pour la densité de vapeur du produit recueilli à 96°, sous la pression de 50^{mm} de mercure. Cette densité est un peu moindre que celles qui ont été trouvées précédemment, elle se rapproche davantage de la densité du tributylène.

Les produits bouillant à 180° sous la pression atmosphérique sont donc du *tributylène,* retenant en mélange une petite quantité d'une substance qui a son point d'ébullition à une température beaucoup plus élevée et qui s'en sépare mieux par la distillation sous faible pression.

II. — *Action du brome sur le butylène.*

Le brome absorbe le butylène en se combinant avec lui; pour produire cette réaction, j'amenais le gaz sec au fond d'une éprouvette à pied contenant du brome. L'appareil était disposé de manière à recueillir sur la cuve à eau le gaz qui pouvait échapper à la combinaison. L'absorption du gaz se fait avec élévation de température; il est bon de refroidir l'éprouvette.

Dans une opération effectuée sur 70^{gr} de brome, ce liquide a été décoloré par le passage d'une quinzaine de litres de gaz; à partir du moment où la couleur a disparu, j'en ai encore fait passer quelques litres. Le contenu de l'éprouvette avait augmenté en poids de 20^{gr} à 21^{gr}.

J'ai d'abord chauffé le produit jusqu'à 120° pour chasser le gaz qu'il tenait en dissolution : il s'en est échappé un peu plus de 2^{lit}. Ensuite, suivant le procédé indiqué par M. Berthelot, j'ai lavé le produit avec de la soude concentrée; après agitation suffisante, la liqueur alcaline monte à la surface; en l'étendant d'eau, il est facile de

séparer les deux couches. La combinaison bromée peut alors être purifiée par des distillations successives. Dans la première rectification, la température atteint vite 150°; on recueille à part ce qui passe entre 150° et 200°. Ce produit est repris plusieurs fois; à chaque reprise, la limite supérieure s'abaisse très vite; après un nombre suffisant de reprises, j'ai obtenu un produit limpide et incolore, bouillant à 153°. Ce produit paraît altérable par la chaleur, mais la décomposition était d'autant moins considérable que le produit devenait plus pur.

Le résidu, au-dessus de 200°, de la première rectification a été aussi repris à part plusieurs fois : il bout vers 230°, mais il passe coloré en rose, même si on le distille après l'avoir décoloré par un lavage à la soude; à chaque reprise, il y a dégagement d'acide bromhydrique et dépôt de charbon dans la cornue. Cette facile décomposition, jointe à la petite quantité que j'en avais, m'a empêché de l'étudier autrement. D'ailleurs, le maniement de ce produit n'est pas sans inconvénient. M. Berthelot a signalé la production d'émanations qui agissent très vivement sur les paupières. Je les ai ressenties à plusieurs reprises, elles peuvent devenir très douloureuses. Ce principe si actif m'a paru accompagner surtout les résidus supérieurs. L'alcool augmente singulièrement son activité, probablement en le rendant plus volatil; une petite quantité d'alcool ayant été ajoutée dans les appareils en vue d'en faciliter le nettoyage, il a été pendant quelques instants impossible de séjourner dans le laboratoire. Mais on est à l'abri de cet inconvénient si, en opérant comme je l'ai indiqué, on laisse de côté les résidus supérieurs à 200°.

La densité du produit bouillant à 153° a été trouvée :

A 0°	1,8053
A 50°,3	1,7215
A l'ébullition d'eau ($h = 762,3$)	1,6378

Le dosage du brome a conduit au résultat suivant :

Poids du liquide employé.....	0,808	
Bromure d'argent..........	1,414	
Brome pour 100............	74,5	
La formule $C^8H^8Br^2$ donne....	74,1	pour 100

III. — *Action des acides iodhydrique et chlorhydrique.*

Pour obtenir la combinaison d'acide iodhydrique avec le butylène, j'ai fait passer un courant de ce gaz dans l'acide iodhydrique en dissolution concentrée.

Le butylène était préparé au moyen de l'appareil déjà décrit; après avoir traversé une éprouvette à dessécher, remplie de chaux vive, il passait dans une éprouvette à pied de petit diamètre, contenant de l'acide iodhydrique fumant et de là dans une seconde éprouvette identique, contenant de l'acide iodhydrique moins concentré. Enfin les gaz qui n'étaient pas retenus dans ces deux éprouvettes s'échappaient par un tube dont l'extrémité plongeait dans un petit flacon contenant de l'eau. J'ai remarqué que l'absorption du gaz iodhydrique est favorisée au commencement de l'opération, si l'on a soin de placer la première éprouvette dans de l'eau chauffée à 25° environ; mais, si l'acide a été employé saturé à zéro, l'absorption se produit rapidement, même à cette température.

Le butylène d'une première opération a été entièrement absorbé par le liquide de la première éprouvette; après quelque temps de repos, il a surnagé une couche abondante que j'ai enlevée avec une pipette. J'ai pu, sans renouveler l'acide, faire passer le gaz d'une deuxième charge de ballon et même d'une troisième, en obtenant chaque fois une couche de liquide qui se séparait dans la première éprouvette; mais, à la troisième opération, il s'est produit en même temps une couche notable dans la deuxième

éprouvette; le liquide de la première devenait trop affaibli. Ayant réuni les liquides obtenus dans plusieurs opérations, j'ai lavé ce produit, d'abord avec de l'eau faiblement alcaline, puis, à plusieurs reprises, avec de l'eau; enfin je l'ai mis en contact avec du chlorure de calcium. Je l'ai soumis ensuite à plusieurs rectifications en éliminant, chaque fois, une petite quantité des produits du commencement et de la fin.

La température d'ébullition de ce liquide diffère peu de 101° (¹); il est peu aisé de la déterminer avec une précision rigoureuse, parce que ce produit manque de stabilité sous l'influence de la chaleur. Son altération, pendant les distillations, est indiquée par une coloration due à la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode; cette coloration ne se produit pas seulement dans le liquide de la cornue : il est difficile d'obtenir celui du récipient sans qu'il soit un peu coloré. On peut décolorer ces produits en les agitant avec une petite quantité de mercure. Mais l'iodure de mercure n'est pas insoluble dans le liquide, car ce traitement en élève la température d'ébullition et conduit à des résidus plus abondants. J'ai eu occasion de constater d'une manière toute spéciale la facile décomposition d'un échantillon, que je considérais comme amené à un degré de pureté à peu près complète. En le rectifiant encore une fois, la couleur se manifesta d'une manière très prononcée, en même temps que d'abondantes fumées se dégageaient à l'extrémité de l'appareil.

Pour obtenir l'iodhydrate de butylène suffisamment pur, on peut se contenter de le laisser digérer sur du chlorure de calcium et de le distiller une seule fois, en recueillant ce qui se passe de 100° à 102°.

J'ai pris la densité sur deux échantillons : le premier

(¹) Une nouvelle détermination m'a donné 100°,25. D'après M. Markonikoff, cette température est 98°-99°.

est celui qui s'était altéré, en donnant lieu à un dégagement de gaz iodhydrique; l'autre, bien que purifié par un moins grand nombre de rectifications, offrait cependant plus de garanties, parce qu'il n'avait pas donné d'autres indices de décomposition qu'une coloration relativement faible.

Pour le premier échantillon, j'ai trouvé :

d_0 1,587
$d_{10,1}$ 1,501

d'où

d_{50} 1,501

Pour le deuxième,

d_0 1,571
d_{53} 1,479

d'où

d_{50} 1,484

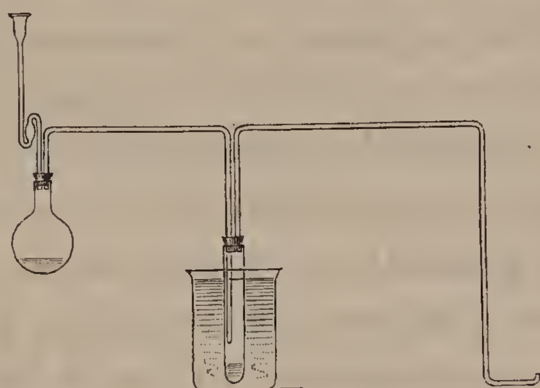
J'ai examiné l'action de l'acétate d'argent sur cet iodhydrate, d'abord sous la pression atmosphérique, ensuite dans des tubes fermés.

Dans le premier cas, je me suis servi d'un petit ballon muni d'un bouchon, dans lequel étaient ajustés un tube en S et un tube de dégagement se rendant au fond d'un tube d'essai refroidi; de là les gaz étaient conduits à la cuve à eau (*fig.* 5). Tous les tubes de cet appareil étaient d'un très petit diamètre; la boule du tube en S ne dépassait guère le volume de 1^{cc}.

Ayant pris dans le ballon 25^{gr} d'acétate d'argent sec, j'ai versé, par le tube de sûreté et par petites quantités à la fois, 25^{gr} d'iodhydrate. A chaque addition, il se produit une action accompagnée du dégagement d'une quantité peu considérable de gaz; l'action partielle se termine bientôt, la pression diminue, l'air tend à rentrer, on ajoute une nouvelle quantité de liquide. Lorsque le tout a été

versé, il s'était dégagé de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ de litre de gaz. J'ai approché alors sous le ballon une bassine de manière à le faire plonger dans de l'eau, qui fut chauffée jusqu'à ébullition : le gaz se dégagea peu à peu; j'en ai obtenu environ 3^{lit}, ce qui est justement la quantité contenue dans les 25^{gr} d'iodhydrate employés. Dans le tube éprouvette, il s'était condensé un peu de liquide acide.

Fig. 5.



Pour opérer sous pression, j'ai d'abord introduit 20^{gr} d'iodhydrate au fond d'un tube de verre un peu épais, puis j'ai placé l'acétate d'argent au-dessus en le soutenant par un petit support en verre; j'ai ensuite étiré et fermé le tube. J'ai mélangé les substances, en le retournant plusieurs fois avec les précautions convenables; mais, comme l'action ne me paraissait pas énergique, j'ai plongé le tube dans un bain que j'ai chauffé à 50° dans une première opération et à 100° dans une autre.

Après refroidissement, j'ouvrais le tube préalablement plongé dans un mélange réfrigérant et je le mettais en rapport avec la cuve à eau, au moyen du système de petits tubes qui avaient servi dans l'opération précédente. Le gaz ne s'est pas dégagé spontanément, il a fallu chauffer les tubes au bain-marie. Pour le premier tube, c'est seulement vers 90° que la majeure partie du gaz s'est séparée; pour l'autre, le dégagement du gaz a été plus facile. La quantité de gaz fournie par chacun de ces tubes a été

approximativement la moitié du butylène contenu dans l'iodhydrate.

La disposition du tube a ensuite été modifiée de manière à le chauffer avec des charbons; il ne s'est plus dégagé de gaz, mais seulement un liquide qui devait renfermer l'acétate de butylène; à cause de la difficulté d'obtenir de la sorte une quantité notable de ce produit à l'état de pureté, je n'ai pas poussé cette étude plus loin.

J'avais d'ailleurs l'espoir d'obtenir ce composé par la réaction directe du butylène sur l'acide acétique.

Pour cela, après avoir introduit dans des tubes scellés de l'acide acétique congelable et du butylène à peu près dans le rapport de leurs équivalents, je les ai chauffés dans l'eau bouillante pendant au moins trente heures; mais, lorsque j'ai ouvert plusieurs de ces tubes, je n'y ai à peu près trouvé qu'un mélange de butylène et d'acide acétique.

J'ai eu seulement quelques grammes d'un liquide non miscible à l'eau, c'est-à-dire une quantité extrêmement petite par rapport aux liquides employés; cependant, je n'en ai pas négligé l'examen. En le distillant sur de la potasse, j'ai obtenu un produit passant de 80° à 100°. Ce produit était humide; après l'avoir laissé séjourner sur du carbonate de potasse sec, je l'ai de nouveau rectifié: il a encore commencé à bouillir vers 82°. Mais la température a monté vite; j'en ai obtenu une proportion notable dans le voisinage de 98°.

Ces indications de température correspondent bien, soit au produit précédemment étudié, soit à l'alcool pseudobutylique. J'ai fait l'analyse du liquide recueilli dans le voisinage de 98°; voici les résultats obtenus :

	I.	II.	Moyenne.
Hydrogène	11,95	12,15	12,05
Carbone	65,82	65,85	65,84
Oxygène......	»	»	22,11
			100,00

La composition trouvée s'éloigne beaucoup de la formule $C^{16}H^{18}O^{2}$ et se rapproche de celle des alcools butyliques, qui contiennent :

Hydrogène...........	13,51
Carbone.............	64,88
Oxygène.............	21,62
	100,00

Cependant le sens dans lequel se trouvent les écarts observés ne permet pas de conclure sans réserve que la petite quantité de liquide obtenu soit un alcool pseudobutylique (hydrate de butylène).

Le butylène se combine avec l'*acide chlorhydrique*. Pour obtenir le chlorure qui en résulte, il suffit de faire passer le gaz butylène dans une dissolution d'acide chlorhydrique saturée à la température ordinaire ou mieux à basse température. Il se produit ainsi un liquide qui bout de 54 à 56 et dont la densité à zéro est 0,8658 : c'est le corps connu sous le nom de *triméthylcarbinol* ou chlorure tertiaire.

La facilité avec laquelle cette réaction se produit à basse température permet de simplifier la méthode indiquée par M. Solesski pour la préparation de ce chlorure bouillant à 55° ; j'ai disposé un petit appareil de Wolf dont les flacons étaient remplacés par de gros tubes d'essai ; ils contenaient de l'acide chlorhydrique en dissolution saturée à basse température et étaient entourés d'un mélange à — 20°. Si on les fait traverser par un courant de butylène tout ce gaz est retenu ; mais il est possible que le butylène, ne soit pas entièrement à l'état de chlorure ; à cette température une partie peut être retenue à l'état de gaz liquifié. Alors, après le gaz butylène, il suffit de faire passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique. Dans les tubes, on trouve au-dessus de la dissolution d'acide chlorhydrique

une couche plus légère : c'est le chlorure à l'état de pureté.

Le butylène se combine également bien avec l'acide chlorhydrique gazeux, en donnant lieu au même produit; on l'obtient en faisant passer dans un système de tubes énergiquement refroidis du butylène avec du gaz chlorhydrique sec en excès; tout le butylène est absorbé par l'acide; à une température élevée la combinaison n'est que partielle; j'ai reconnu qu'elle devient presque nulle, lorsque les tubes sont plongés dans un bain à 180°.

Ainsi l'acide chlorhydrique, soit en dissolution, soit anhydre, se combine avec le butylène en donnant un produit homologue de celui qui s'obtient avec l'acide iodhydrique.

J'ai préparé ce chlorure bouillant à 55° et l'iodure bouillant à 100-101°; soit en employant du gaz butylène préparé directement au moyen de l'alcool butylique de fermentation, soit en me servant du butylène obtenu par la décomposition, sous l'influence de la potasse alcoolique, de l'éther iodhydrique du même alcool.

IV. — *Dérivés chlorés du butylène. — Bichlorure.*

Le chlore agit sur le butylène à la lumière diffuse, en donnant un produit liquide. Je me suis servi pour cette réaction d'un ballon à pointe, dans lequel le chlore arrivait par la tubulure supérieure, et le butylène par une tubulure latérale; le liquide tombait dans un flacon duquel partait un tube conduisant, dans une dissolution de soude, les gaz non condensés qui se rendaient de là à la cuve à eau.

Dans une première série d'opérations, j'employais du gaz butylène recueilli à l'avance; ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, le gaz obtenu dans ces conditions était moins pur; aussi une quantité notable de produits gazeux arri-

vait jusqu'à la cuve à eau; mais, ramenés en présence du chlore, ils ne diminuaient plus sensiblement : ce qui indique que la totalité du butylène avait subi une transformation; le produit recueilli se présente sous la forme d'un liquide oléagineux, plus dense que l'eau.

Avec 24^{lit} de butylène, j'ai obtenu 100^{gr} de produit brut. Pendant la rectification de ce produit, il en passe d'abord une grande partie au-dessous de 140°; le thermomètre monte alors très vite jusqu'à 160°, puis sa marche se ralentit; il passe un deuxième produit, qui, dans ces premières opérations, n'était pas en quantité suffisante pour être nettement séparé. Quant au produit principal, bouillant au-dessous de 140°, il a été agité avec de l'acide sulfurique, puis ensuite lavé avec de l'eau, et même avec de l'eau de chaux, enfin mis sur du chlorure de calcium et distillé plusieurs fois.

Ce liquide ne se purifie que très difficilement, peut-être s'altère-t-il un peu. Sur un échantillon la température d'ébullition a paru comprise entre 120° et 130°; sur un autre entre 125° et 130°.

Dans d'autres opérations, le butylène, comme le chlore, arrivait directement de l'appareil générateur au ballon tubulé; il était assez facile de régler la marche des deux appareils, de manière à éviter la coloration indiquant un excès de chlore, sans toutefois laisser échapper beaucoup de butylène; d'ailleurs, à la fin de chaque opération, ce gaz était ramené au ballon en présence du chlore.

J'ai d'abord préparé 333^{gr} de produit brut en six opérations, donnant chacune de 50^{gr} à 60^{gr}, rendement comparable à celui des premières opérations, puisque, dans chaque opération de la nouvelle série, il se produisait à peu près 12^{lit} de gaz butylène.

Ces 333^{gr} de matière ont été traités par de l'acide sulfurique : ils avaient été mis dans deux flacons; j'ai ajouté 12^{gr} d'acide sulfurique dans chacun et agité. L'un des flacons

s'est coloré en rouge orangé et l'acide, en se déposant, a entraîné presque toute la couleur; l'autre flacon a, sous l'influence de l'acide sulfurique, dégagé beaucoup d'acide chlorhydrique, mais s'est à peine coloré d'une teinte verdâtre, malgré cette différence due à des produits accessoires variables d'une opération à l'autre; les deux liquides, débarrassés des acides, ont été réunis pour être lavés avec de l'eau; ils l'ont été à trois reprises avec 50gr d'eau chaque fois; par le repos l'eau ne se séparait que d'une manière incomplète; le liquide restait d'abord trouble comme une émulsion. Après le troisième lavage, le trouble était moindre, le liquide avait une teinte bleue rappelant le petit-lait. Le lendemain il n'était pas encore éclairci; je l'ai cependant chargé dans une cornue pour le distiller. Le départ a eu lieu à 90°, j'ai fait des coupures à 122° et à 150°. Dès 122°, le liquide a commencé à se colorer dans la cornue et a pris une teinte de plus en plus foncée pour devenir noir à la fin et laisser un résidu charbonneux; ce qui a distillé au-dessus de 150° a passé coloré. Après de nombreuses rectifications avec des coupures convenablement choisies, en faisant digérer sur du chlorure de calcium sec les liquides bouillant aux plus basses températures, j'ai eu comme produit dominant un liquide passant entre 125° et 132°; il était accompagné d'autres produits bouillant les uns plus bas, les autres plus haut. En présence des difficultés qu'avait présentées le lavage, je me suis demandé s'il ne serait point plus avantageux de distiller immédiatement le produit brut; alors, avant d'aller plus loin, j'ai entrepris une nouvelle série d'opérations, dans lesquelles j'ai eu, en quatre fois, 187gr de produit : ce qui donne une moyenne de 46gr,5, inférieure à celle de l'autre série.

Ce nouveau produit brut a été rectifié aussi facilement que le produit lavé; d'où l'on peut conclure que les lavages sont au moins inutiles.

Après avoir, par quelques distillations convenablement fractionnées, obtenu des produits comparables aux précédents, j'ai réuni, pour en former une seule série, les produits assimilables (à l'exception du flacon le plus pur marqué 125-132), en vue de continuer le traitement méthodique et d'avoir des produits plus purs. Un fait assez curieux a eu lieu pendant ces rectifications : les produits passant aux températures élevées étaient colorés en rose vers 180°, puis en vert de 190° à 200°; d'ailleurs la couleur rose passait au vert du jour au lendemain.

J'ai obtenu un produit principal bouillant de 126° à 129° (la vraie température paraît se rapprocher de 129°). Dans les produits inférieurs, commençant à bouillir à 80° ou 90°, le thermomètre a eu de la tendance à rester stationnaire à 114°; mais je n'y ai séparé rien de défini. Parmi les produits supérieurs, j'ai mis de côté un petit échantillon qui bouillait entre 163° et 170°. Au-dessus, le thermomètre a monté jusque vers 220°; le faible résidu qui restait dans la cornue à cette température a été négligé; à partir de 180°, les produits ont passé colorés, même presque noirs au-dessus de 200°.

J'ai dosé le chlore dans le produit principal bouillant à 129°.

Poids de liquide employé.	0,698
Chlorure d'argent.......	1,570
Chlore................	0,388 ou 55,6 pour 100.

La formule $C^8H^8Cl^2$ correspond à 55,9 pour 100 de chlore.

Ce résultat et les conditions dans lesquelles ce liquide a été obtenu permettent de le considérer comme le *butylène bichloré,* homologue de la liqueur des Hollandais; d'ailleurs la suite de ce travail démontrera l'exactitude de la formule $C^8H^8Cl^2$.

Le produit bouillant entre 163° et 170° n'a été obtenu qu'à un état encore très impur. J'y ai cependant dosé le chlore.

Poids de liquide....	1,010
Chlorure d'argent..	2,572
Chlore...........	0,6363 ou 64 pour 100.

La formule $C^8C^8Cl^2$ correspond à 56 pour 100 de chlore. La formule $C^8H^7Cl^3$ correspond à 66 pour 100 de chlore.

Le nombre trouvé 64 est entre les deux, mais s'approche beaucoup plus de 66; comme le produit soumis à l'analyse devait encore contenir beaucoup du précédent $C^8H^8Cl^2$, il peut très vraisemblablement être considéré comme le *bichlorure monochloré* $C^8H^7Cl^3$. Une observation ultérieure confirmera l'adoption de cette formule.

Les poids de produits bruts obtenus dans les diverses opérations qui viennent d'être indiquées sont loin d'être ce qu'ils seraient si tout le butylène était transformé en bichlorure. Cette circonstance explique l'abondance des résidus dans les rectifications de produits bruts.

En vue de l'emploi qui en sera fait, j'indique sous forme de tableau les coupures qui ont été admises finalement dans les liquides amenés à un moindre degré de pureté, et le poids de chacune de ces coupures.

De 80° à 117°.........		46gr
De 117 à 126.........		58
De 129 à 155..........		110
De 155 à 163	ensemble.	87
De 170 à 200		
De 200 à 220...........		non pesé.

V. — *Action de la potasse alcoolique sur le bichlorure de butylène.*

La potasse alcoolique enlève à la liqueur des Hollandais 1éq d'acide chlorhydrique; pour voir si elle agit de la même manière sur le bichlorure de butylène, j'ai ajouté à un poids connu de liquide environ poids égal de potasse en dissolution concentrée dans l'alcool. Cette proportion était suffisante pour se combiner avec tout le chlore du liquide employé; en effet, l'équivalent du bichlorure de butylène est 127; le double de l'équivalent de la potasse hydratée n'atteint pas ce chiffre.

Comme, en versant la dissolution alcoolique de potasse dans le liquide, il ne se manifestait pas d'échauffement appréciable, j'ai pu ajouter immédiatement la totalité de la potasse; un trouble avec dépôt salin indiquait qu'une action avait lieu. Pour qu'elle fût plus complète, j'ai chauffé pendant quelque temps le mélange dans un bain-marie à 45° ou 50°. Après plusieurs heures de repos, j'ai ajouté de l'eau, jusqu'à dissolution de tout le sel; une couche a surnagé; séparée, elle a de nouveau été traitée par deux fois son volume d'eau. Cette fois, la séparation s'est faite très lentement, et c'était l'eau qui surnageait; cette eau ayant été enlevée avec un petit siphon, j'ai fait encore plusieurs lavages, la séparation se faisait de mieux en mieux, et le liquide était toujours plus dense que l'eau.

Le dosage du chlore a donné les résultats suivants :

Liquide employé...	0,932
Chlorure d'argent...	1,488
Chlore	0,368 ou 39,5 pour 100.

J'ai répété cette opération sur une autre quantité de matière : les choses se sont passées de la même manière et

le résultat a été à peu près le même. Le dosage du chlore a donné :

Liquide employé...	0,966
Chlorure d'argent...	1,609
Chlore............	0,398 ou 41,2 pour 100.

La formule C^8H^7Cl correspond à 39,2 pour 100.

La quantité de chlore donnée par le premier résultat est assez rapprochée de celle que demande la formule C^8H^7Cl; elle s'en approche en réalité un peu moins qu'elle ne le paraît, parce que le liquide n'était pas complètement déshydraté. Le second résultat s'écarte notablement du premier. On pourrait croire que, si les résultats trouvés, le deuxième notamment, indiquent une proportion de chlore un peu supérieure à celle qui correspond à la formule C^8H^7Cl, c'est que l'action n'avait pas encore été tout à fait complétée, mais qu'elle pourrait l'être, et que le liquide, attaqué par de nouvelle potasse, devrait arriver à contenir exactement 39,2 pour 100 de chlore, ou bien que, par distillation, on pourrait séparer la partie non attaquée et obtenir pur le produit contenant 39,2 pour 100 de chlore; mais ni l'une ni l'autre de ces circonstances ne se réalisa.

J'ai d'abord essayé la distillation, le liquide a passé trouble. Je l'ai mis sur du chlorure de calcium et distillé de nouveau, le thermomètre a varié de 125° à 145°. Pour m'assurer que l'humidité en présence de laquelle je l'avais distillé la première fois n'avait pas été une cause d'altération, j'ai répété la même opération, soit sur le liquide du premier essai, soit sur celui du deuxième essai, mais en commençant par déshydrater au moyen du chlorure de calcium. L'ébullition commençait vers 120° et le thermomètre montait jusqu'à 160°. Cette grande variation de température indique qu'on n'a pas un produit homogène.

J'ai continué de faire agir la potasse; 19^{gr} du premier des produits qui viennent d'être distillés ont été traités

par 12gr de potasse dissous dans l'alcool; il y a eu action, même à froid, à en juger par le dépôt de sel; le flacon contenant le mélange a été chauffé jusqu'à 55° ou 60°. Après refroidissement et plusieurs lavages à l'eau, il restait 14gr,5 d'un liquide moins dense que l'eau, dans lequel le dosage du chlore a donné pour 0gr,662 de liquide employé :

Chlorure d'argent...	0,875
Chlore............	0,216 ou 32,7 pour 100.

On a ainsi enlevé à la liqueur primitive de l'acide chlorhydrique dans une proportion de beaucoup supérieure à 1éq. On aurait pu espérer par de nouvelles additions de potasse, ou bien en faisant agir la potasse à une température plus élevée, arriver à un carbure d'hydrogène C^8H^6; le résultat est tout autre. Pour continuer l'action de la potasse, j'ai repris les 14gr,5 de liquide, je les ai introduits dans un petit ballon avec 10gr de potasse et 15gr d'alcool. Ce petit ballon était surmonté d'un appareil à boules, mis en rapport avec un réfrigérant. J'ai chauffé lentement d'abord, et au bout de quelque temps assez énergiquement pour provoquer une distillation. Il a passé un liquide bouillant vers 60°, puis le thermomètre a monté à 78°; c'était alors de l'alcool qui distillait.

Le résidu traité par l'eau a laissé surnager une couche relativement abondante, colorée en rouge, susceptible d'être lavée et ensuite desséchée sur du carbonate de potasse. Distillée, elle a passé à 150° avec autant de fixité que pouvait le permettre la petite quantité de matière, en donnant un liquide parfaitement limpide et incolore. A la fin, il n'est resté dans la cornue qu'une goutte colorée qui commençait à donner des fumées.

Il importait de voir si ces deux liquides bouillant l'un à 60°, l'autre à 150°, se reproduisent constamment; il me restait 15gr du produit employé pour l'opération précé-

dente. Je les ai traités à chaud par la potasse dans le même appareil; après avoir maintenu pendant plus d'une heure le contenu du ballon à une température voisine de l'ébullition, j'ai augmenté le feu pour produire la distillation; j'ai obtenu entre 50° et 70° un liquide, qui, repris après avoir digéré sur du carbonate de potasse, a distillé à 60°. Le résidu du ballon traité par l'eau a donné comme précédemment une couche surnageante de couleur rouge qui, après dessiccation sur du carbonate de potasse, a distillé à 150° en devenant incolore.

J'ai aussi traité dans le même appareil une certaine quantité de bichlorure de butylène pur. J'ai mis dans le petit ballon :

Bichlorure de butylène	20^gr
Potasse............... ..	25
Alcool	30

En conduisant l'opération, comme il vient d'être dit, j'ai trouvé les deux mêmes produits. Il est bien démontré par ces expériences variées dans leurs conditions qu'ils sont le terme de l'action de la potasse sur le bichlorure de butylène.

Ces produits sont d'ailleurs bien définis, puisqu'ils distillent sans variation de température, et à peu près sans résidu. Ils contiennent du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'oxygène, ainsi qu'il résulte des déterminations analytiques suivantes.

Les résultats trouvés, pour le carbone et l'hydrogène, dans le premier de ces produits, celui qui bout à 60°, sont :

	Pour 100		
	I.	II.	Moyenne.
Carbone........ ...	51,95	51,82	51,89
Hydrogène.......	9,29	9,28	9,29

Dans le deuxième produit bouillant à 150° :

	Pour 100		
	I.	II.	Moyenne.
Carbone........	52,82	53,02	52,92
Hydrogène......	8,66	8,75	8,70

Pour le chlore, j'ai trouvé comme résultat moyen de deux analyses :

	Pour 100.
Dans le premier produit.	32,25
Dans le deuxième.......	16,9

La somme faite du carbone, de l'hydrogène et du chlore donne :

	Pour 100.
Pour le premier produit.	93,43
Pour le deuxième.......	78,5

ce qui indique dans ces deux corps la présence de l'oxygène : environ 6,5 pour 100 dans le premier et 21,5 pour 100 dans le second.

L'action de la potasse alcoolique ne se borne donc pas à enlever de l'acide chlorhydrique, il y a en même temps fixation d'un nouvel élément.

L'étude plus complète de ces deux produits offrirait de l'intérêt, mais les recherches qu'elle comporte seront suffisantes pour faire l'objet d'un travail distinct.

VI. — *Action du chlore au soleil sur le bichlorure de butylène.*

Pour étudier l'action qui a lieu au soleil entre le chlore et le bichlorure de butylène, j'ai employé tous les résidus qui ont été indiqués plus haut. Les divers échantillons ont été traités séparément.

Les opérations se faisaient dans un flacon plongé dans un bain d'eau froide, au fond duquel un tube amenait le

courant de chlore. Le liquide, dans le flacon, était recouvert d'une couche d'eau. Le chlore était d'abord complètement absorbé avec dégagement considérable de chaleur. Lorsqu'un courant rapide de chlore avait passé pendant plusieurs heures, le liquide prenait une teinte jaune, assez foncée et un aspect huileux, il s'échappait du chlore non absorbé. Cependant ce n'était pas l'indice de la saturation; car les flacons, amenés à cet état, se décoloraient par une exposition au soleil, il fallait encore faire passer le courant de chlore pendant quelques heures. Les flacons étaient alors pesés à diverses reprises, et leurs poids actuels, comparés à ceux qu'ils avaient avant le passage du chlore, permettaient de savoir quelle quantité de ce gaz avait été fixée et de reconnaître si l'action faisait de nouveaux progrès.

Le produit marqué 117-125, qui d'abord pesait 58gr, a donné 120gr, un peu plus du double; ce poids suppose pour le produit obtenu l'équivalent égal à 263, en admettant, bien entendu, que le produit primitif est $C^8H^8Cl^2$; or, la formule $C^8H^4Cl^6$ correspond à 265. Le produit bouillant de 129 à 155, qui au début pesait 110gr, a donné 223gr, ce qui correspondrait comme poids équivalent à 257, nombre très voisin de 265 et dont on peut admettre l'identité, en se souvenant qu'on a opéré sur des produits impurs.

Le produit au-dessous de 117°, pesant d'abord 46gr, pesait, après le passage du chlore continué pendant un temps suffisant, 96gr, c'est toujours à peu près le même rapport.

Quant à la coupure 155 à 200, elle a présenté un résultat très intéressant; comme sa température d'ébullition s'éloigne de 129° et est autour de 163°, son équivalent ne doit plus être celui du produit bouillant à 126°-129°, mais celui du produit bouillant à 163°-170°, dont la formule est $C^8H^7Cl^3$; en faisant le calcul dans cette hypothèse,

on trouve que le liquide obtenu, supposé de la formule $C^8H^4Cl^6$, doit peser 142gr7 : la pesée a donné 143gr.

L'analyse faite sur l'un de ces échantillons, celui provenant du produit 117-125, a donné, pour 1gr,139 de liquide employé :

Chlorure d'argent.......	3,682
Chlore.................	0,911

ou 79,99 pour 100.

La formule $C^8H^4Cl^6$ demande 80,37 pour 100.

Il est donc hors de doute que la formule $C^8H^4Cl^6$ convient pour représenter les liquides obtenus.

J'ai essayé de purifier ces produits par distillation : j'en ai pris deux échantillons, provenant de l'une des opérations qui viennent d'être décrites : j'ai traité l'un d'eux sans le déshydrater, l'autre après l'avoir mis sur du chlorure de calcium. Au commencement de la première de ces distillations, il s'est dégagé des bulles de gaz, et, lorsque la température a dépassé 100°, il s'est dégagé de l'humidité renfermée dans le liquide. Les gouttes d'eau condensées dans le dôme de la cornue produisaient, en retombant dans le liquide, de véritables explosions ; il a fallu, pour s'en débarrasser, chauffer la partie supérieure de la cornue. A cela près, les deux opérations ont fourni le même résultat. La distillation du liquide commence vers 250°, et le thermomètre va constamment en montant jusqu'au delà de 300° : il se dégage des fumées d'acide chlorhydrique. Le liquide a une teinte jaune ambré. Dans la cornue, le liquide devient jaune foncé, puis orangé, et, lorsque la température arrive au delà de 300°, le résidu prend l'aspect et la consistance d'un extrait noir très épais. Le liquide distillé, soumis à une nouvelle distillation, s'altère encore et laisse un nouveau résidu noir. Le liquide $C^8H^4Cl^6$ ne peut donc pas être distillé, au moins sous la pression atmosphérique.

La formule $C^8H^4Cl^6$ correspond-elle rigoureusement au terme de l'action, ou bien, à partir de l'instant où le liquide arrive à avoir cette composition, l'action continue-t-elle encore, mais très lentement? Cette seconde manière de voir est autorisée par les deux essais suivants, tentés sur deux produits différents : celui pesant 143gr et celui pesant 96gr. J'ai repris sur ces produits le courant de chlore au soleil avec la même disposition, mais en ayant soin de faire passer tous les gaz échappant à la réaction, dans un petit flacon renfermant de l'eau.

Dans la première expérience, le flacon qui renfermait le liquide surmonté d'un peu d'eau saturée d'acide chlorhydrique pesait 658gr; le flacon d'eau mis comme témoin à la suite pesait 369gr. J'ai fait passer le chlore à la lumière solaire pendant quatre heures; il y a eu action, car le flacon s'est échauffé plus qu'il ne l'aurait fait par une simple exposition au soleil. En répétant les pesées, j'ai trouvé que le système des flacons avait augmenté de 17gr, et que le liquide chloré entrait dans cette augmentation pour 8gr : il en résulte exactement que le chlore a continué d'agir en se substituant à l'hydrogène.

L'autre essai a confirmé cette interprétation. Comme précédemment, j'ai pesé le flacon renfermant les 96gr de produit recouvert d'acide chlorhydrique et la fiole d'eau servant à absorber le gaz. Après avoir fait passer pendant trois heures le courant de chlore à la lumière solaire, j'ai constaté une augmentation totale de 20gr, dont 13gr pour le produit chloré : c'est un peu plus de la moitié de 20gr; mais la différence n'est pas considérable, si l'on songe à l'approximation sur laquelle on peut compter.

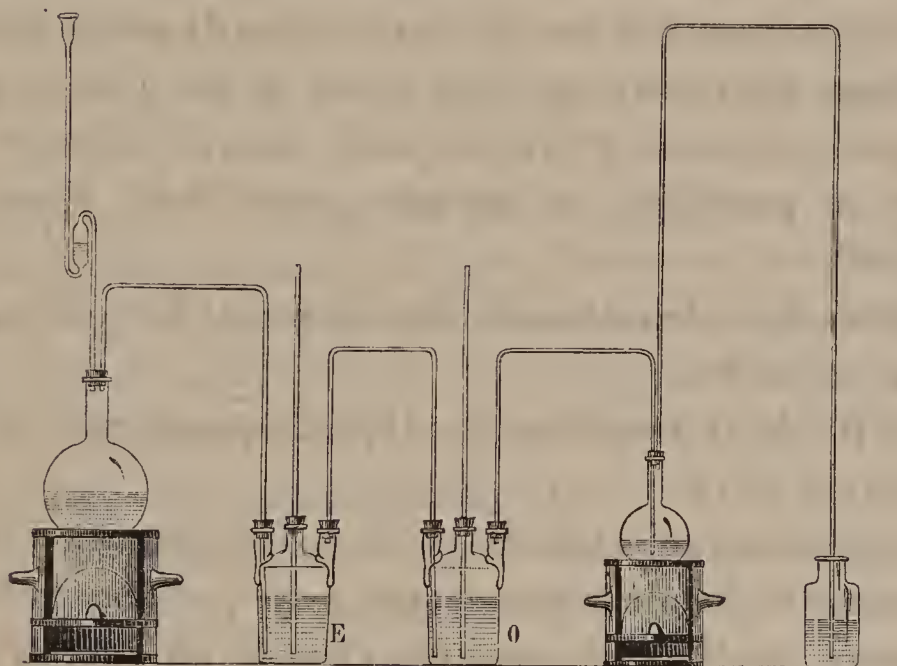
Ainsi, lorsque la composition du liquide est $C^8H^4Cl^6$, l'action, toujours de la même nature, paraît se continuer au delà de la limite; mais, comme elle ne marche plus qu'avec une grande lenteur, il est permis de considérer les liquides obtenus par l'action du chlore au soleil et à la

température ordinaire comme composés presque exclusivement du produit $C^8H^4Cl^6$ [1].

Je me suis demandé ce qui adviendrait en continuant l'action du chlore, non plus sous l'influence des rayons solaires, mais sous l'influence simultanée des rayons solaires et d'une grande élévation de température.

J'ai disposé un appareil comme l'indique la *fig.* 6 ci-après; la courbure du dernier tube est très élevée pour

Fig. 6.



éviter les absorptions et, d'autre part, l'entraînement du liquide par distillation.

Dans le petit ballon, j'ai mis 26gr de liquide (pris dans l'échantillon provenant du produit au-dessous de 117°). Après avoir fait passer, pendant une heure et demie ou deux heures, un courant de chlore dans le ballon exposé au soleil et chauffé, le liquide soumis à l'expérience est resté limpide et transparent; il pesait encore 25gr, c'est-à-dire qu'il n'avait pas augmenté de poids, il n'y avait donc pas

---

[1] Ce composé s'obtient également par l'action du chlore sur l'éther butylchlorhydrique (PRUNIER, *Comptes rendus*).

eu de chlore fixé. Mais on ne sait pas si le chlore avait ou n'avait pas enlevé d'hydrogène, car le poids du liquide en expérience serait peu modifié par la suppression de $1^{éq}$ ou $2^{éq}$ d'hydrogène. Le flacon laveur terminant l'appareil contenait une dissolution de soude; si, au lieu de soude, il avait contenu de l'eau, la presque totalité du chlore se serait dégagée, et l'acide chlorhydrique, s'il s'en était produit, aurait été retenu; la variation de poids de ce flacon aurait tranché la question. Il importait alors de répéter cette expérience, en mettant de l'eau dans le dernier flacon.

J'ai opéré cette fois sur 78^{gr} (provenant du même liquide): le passage du chlore au soleil et sur le feu a eu lieu pendant trois séances d'environ trois heures chacune. A la fin de la première, le liquide pesait 80^{gr}, l'eau avait gagné 8^{gr}.

A la fin de la deuxième le liquide pesait 80^{gr}, l'eau avait encore gagné 8^{gr}.

A la fin de la troisième, le liquide pesait $78^{gr},5$, l'eau avait gagné $5^{gr},5$.

L'augmentation totale du poids de l'eau est ainsi $21^{gr},5$.

Pendant la dernière séance, qui a été prolongée plus que les autres, le liquide, quoique chauffé plus fortement, a cependant fourni moins d'acide; l'action tendait à s'arrêter. Les $21^{gr},5$ d'acide chlorhydrique retenus par l'eau correspondaient, à fort peu de chose près, à la moitié de l'hydrogène contenu dans les 78^{gr} employés, c'est-à-dire que la composition du liquide serait devenue $C^8H^2Cl^6$. Le dosage du chlore a donné, pour $0^{gr},964$ du liquide employé:

Chlorure d'argent...	3,194
Chlore..........	0,790 ou 82 pour 100.

La formule $C^8H^2Cl^6$ correspond à 81 pour 100 de chlore. Cet écart entre le résultat de l'analyse et la formule n'est pas surprenant, lorsqu'il s'agit d'un produit

non purifié, qui devait avoir retenu une petite quantité de chlore ou d'acide chlorhydrique libres; l'hydrogène a été enlevé, sans qu'il y ait eu en même temps substitution de chlore.

Ainsi le chlore, agissant sur le bichlorure homologue de la liqueur des Hollandais, d'abord avec exposition à la lumière solaire, ensuite sous l'influence de la lumière solaire et de la chaleur, agit dans la première période en se substituant à $4^{éq}$ d'hydrogène, et dans la deuxième période en enlevant $2^{éq}$ d'hydrogène.

VII. — *Action de la potasse sur le produit* $C^8H^4Cl^6$.

J'ai pris $51^{gr},5$ de l'un des échantillons du produit $C^8H^4Cl^6$; d'autre part, j'ai fait dissoudre 30^{gr} de potasse dans 50^{gr} d'alcool. J'ai versé le second liquide dans le premier, en ayant soin de ne l'ajouter que par petites parties et de le refroidir à cause de la violence de l'action, surtout dans les premiers moments.

Le dépôt de chlorure de potassium formé était si abondant, qu'à peine il surnageait un peu de liquide clair. Pour retirer de ce mélange le produit formé, j'en ai fait deux parts en vue d'essayer deux modes de séparation.

La première moitié a été chargée dans une petite cornue et chauffée; il a passé deux liquides: l'un, le plus abondant, était de l'alcool hydraté; l'autre, beaucoup moins abondant, a passé vers la fin et ne se dissolvait pas dans le premier. La température a monté jusqu'à plus de 200°, la matière se charbonnait dans la cornue, et d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique se dégageaient. Le liquide recueilli a été lavé, la couche insoluble mise de côté; mais, à cause des signes non équivoques de décomposition qui avaient accompagné la distillation, j'ai donné la préférence à la méthode suivante, déjà indiquée dans un cas analogue.

L'autre moitié du mélange ci-dessus obtenu a été additionnée d'environ 200gr d'eau ; il s'est formé deux couches : l'une, la supérieure, limpide ; l'autre opaque, formée d'une multitude de globules presque microscopiques qui la faisaient ressembler à un dépôt pulvérulent ; par un échauffement au bain-marie tous ces globules se sont soudés en une masse liquide qui est devenue limpide et a été séparée. Le dosage du chlore y a été fait :

Liquide employé...	0,921
Chlorure d'argent..	2,644
Chlore...........	0,654 ou 71,02 pour 100.

Il en résulte que l'action de la potasse ne se limite pas à 1éq de chlore, elle en avait enlevé 2,5.

Le reste du liquide analysé pesant 17gr a été traité par une nouvelle quantité de potasse alcoolique ; à la première addition de potasse, le liquide a noirci, mais cette altération n'a été que légère et n'a pas continué. J'ai employé 18gr à 19gr de potasse en dissolution ; l'échauffement a été encore très considérable.

Une dernière addition de potasse n'ayant plus produit d'action manifeste, j'ai ajouté de l'eau : il s'est déposé une couche liquide qui a été lavée à deux reprises. Le chlore y a été dosé :

Liquide employé. ..	1,074
Chlorure d'argent...	2,636
Chlore............	0,652 ou 60,8 pour 100.

La formule C^8Cl^2 correspond à 59,7 pour 100 de chlore, c'est-à-dire qu'il ne restait presque plus de chlore et d'hydrogène susceptibles d'être enlevés à l'état d'acide chlorhydrique.

Une autre opération a conduit aux mêmes conclusions : 62gr du même produit ont été traités, avec les mêmes pré-

cautions que précédemment, par une quantité de potasse apable de neutraliser les $4^{éq}$ d'acide chlorhydrique. Après raitement par l'eau, j'ai obtenu 36^{gr} de liquide. En comparant ce nombre au poids employé, 62^{gr}, on arrive, autant que peut le permettre ce mode d'observation, à cette conclusion, que la composition du liquide obtenu est représentée par la formule C^8HCl^3; il semble que la potasse diluée soit incapable de séparer le quatrième équivalent d'acide chlorhydrique, car l'emploi de nouvelle potasse, ajoutée au liquide séparé, a pu enlever encore $1^{éq}$ de chlore; 15 des 36^{gr} obtenus ont été traités par 12^{gr} de potasse en dissolution alcoolique; le liquide a été quelque temps à s'échauffer.

Après le traitement ordinaire par l'eau, j'ai eu 11^{gr} de liquide, nombre aussi concordant que possible avec le passage de la formule C^8HCl^3 à la formule C^8Cl^2.

La potasse peut donc enlever $4^{éq}$ d'acide chlorhydrique au produit $C^8H^4Cl^6$, de manière à laisser un chlorure de carbone C^8Cl^2; malheureusement ce produit manque de stabilité pendant la distillation; il paraît bouillir au-dessus de 200°.

VIII. — *Action de la potasse sur le produit* $C^8H^2Cl^6$.

J'ai traité ce produit par environ la moitié de son poids de potasse en dissolution concentrée dans l'alcool. La potasse ne doit être ajoutée que peu à peu, même lorsque l'opération est déjà avancée; sans quoi l'échauffement peut devenir assez considérable pour déterminer l'ébullition du liquide. Le mélange a été traité par l'eau; il s'est séparé une couche qui, après quelques lavages, pesait à peu près 28^{gr}; j'avais employé 40^{gr} du liquide $C^8H^2Cl^6$. Le calcul indique que, si l'on enlève à 40^{gr} de ce produit $2^{éq}$ d'acide chlorhydrique, le résidu doit peser $28^{gr},9$.

La potasse a donc enlevé $2^{éq}$ d'acide chlorhydrique pour

laisser un chlorure de carbone $n(C^4Cl^2)$. Le dosage du chlore confirme cette interprétation :

Poids de liquide employé..	1,388
Chlorure d'argent........	4,210
Chlore.................	1,041 ou 75,0 pour 100.

La formule C^4Cl^2 demande 74,7 pour 100 de chlore.

En résumé, j'ai d'abord indiqué un procédé commode pour préparer le butylène par l'emploi de l'alcool butylique de fermentation. Ce procédé conduit à un rendement satisfaisant, puisqu'avec 100^{gr} d'alcool on obtient environ 30^{gr} de butylène, c'est-à-dire la quantité qui, théoriquement, correspond à 40 pour 100 de l'alcool employé. Le reste de l'alcool n'est pas perdu, car on rencontre en quantité abondante sur le premier flacon laveur un mélange d'alcool susceptible d'être employé de nouveau, et de deux autres corps intéressants ; l'un d'eux pourrait être l'éther butylique ; l'autre est du tributylène à peu près pur ; ils se trouvent tous les deux dans les produits de décomposition de l'acide phosphobutylique.

Par la condensation du butylène dans l'acide sulfurique plus ou moins concentré, j'ai obtenu une série de liquides isomères. Ils ont des densités de vapeur qui vont en croissant avec régularité à mesure qu'on considère des carbures bouillant, à des températures de plus en plus élevées, mais sans que la discussion des nombres qui les expriment conduise à une loi suivant laquelle se ferait la condensation du butylène pour constituer ces produits. Ce sont des mélanges : l'un d'eux, celui qui bout à 180°, est identique au liquide trouvé sur le flacon laveur de la préparation du butylène.

Les combinaisons avec le brome, l'acide iodhydrique et

l'acide chlorhydrique sont étudiées relativement à leurs points d'ébullition et à leurs densités. La possibilité de combiner l'acide chlorhydrique *gazeux* avec le butylène gazeux ne paraît pas avoir été signalée.

L'action du chlore sur le butylène conduit à des résultats remarquables. D'abord, en faisant agir le chlore sur le butylène à la lumière diffuse, j'ai obtenu un produit liquide homologue de la liqueur des Hollandais, et qui est représenté par la formule $C^8H^8Cl^2$.

Si l'on fait passer un courant de chlore, dans ce produit, à la lumière directe du Soleil, il y a substitution de chlore à l'hydrogène; mais, lorsque le produit a atteint la composition $C^8H^4Cl^6$, l'action s'arrête, ou au moins ne marche plus qu'avec une lenteur telle, qu'on peut considérer le produit $C^8H^4Cl^6$ comme le terme de l'action qui s'obtient dans ces conditions. Si l'on continue de faire passer du chlore à la lumière directe du Soleil, dans le produit $C^8H^4Cl^6$, mais en opérant dans un ballon placé sur le feu, il se produit une action d'une autre nature. Il y a perte d'hydrogène, mais sans substitution de chlore, et l'on arrive à un produit $C^8H^2Cl^6$, qui est le terme de cette seconde action.

La potasse en dissolution alcoolique agit sur les trois produits $C^8H^8Cl^2$, $C^8H^4Cl^6$, $C^8H^2Cl^6$.

J'ai constaté que la potasse enlève plus de $1^{éq}$ d'acide chlorhydrique au produit $C^8H^8Cl^2$, et qu'en épuisant son action on arrive à deux produits quaternaires, faciles à purifier par distillation, et qui renferment encore du chlore.

Le produit $C^8H^4Cl^6$, traité deux fois successivement par la potasse, a perdu $4^{éq}$ d'acide chlorhydrique et laissé un chlorure de carbone C^8Cl^2.

Enfin le produit $C^8H^2Cl^6$, beaucoup plus facilement attaquable par la potasse alcoolique, a donné un chlorure $n(C^4Cl^2)$.

SUR LA NOUVELLE THÉORIE DU SOLEIL DE SIEMENS;

Par M. FAYE.

Il paraît que cette théorie a vivement frappé nos physiciens, car, à peine a-t-elle paru à Londres, qu'elle a été traduite et publiée en France sous diverses formes, et en particulier dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Je suppose que cet empressement avait principalement pour objet l'annonce d'expériences nouvelles qui ont été instituées par l'auteur sur l'action chimique de la lumière. On sait que, sous l'action de la lumière *et avec l'intervention de la chlorophylle des végétaux*, la vapeur d'eau et l'acide carbonique sont décomposés à la température ordinaire et ramenés à la forme combustible, charbon et hydrogène diversement associés. M. Siemens a cherché si la seule action de la lumière du Soleil ne produirait pas cette décomposition quand on lui soumet sans autre intermédiaire la vapeur d'eau et le gaz carbonique excessivement raréfiés, ramenés, par exemple, au vide de $\frac{1}{1800}$. Ses expériences, auxquelles il ne manque, à mon avis, qu'une contre-épreuve facile à instituer, auraient donné des résultats tout à fait affirmatifs. Ainsi, les gaz brûlés ayant été amenés à une raréfaction telle qu'ils ne livraient plus passage à l'étincelle d'induction, il a suffi de quelques heures d'exposition à la lumière du Soleil pour que le mélange laissât passer cette étincelle avec la coloration bien connue qu'elle prend dans les milieux hydrcarburés [1].

Considérant ces belles expériences comme décisives, M. Siemens a été conduit à se demander si ce phénomène

---

[1] Le vide fait dans une cloche où l'on a introduit au préalable une goutte d'essence de térébenthine, par exemple.

ne jouerait pas, dans l'univers, un rôle plus considérable encore que dans la vie végétative. En supposant l'espace rempli de gaz analogues, déjà brûlés, la lumière du Soleil révivifierait les combustibles hydrogène et carbone, lesquels seraient tout prêts à fournir l'aliment d'une combustion nouvelle.

En les ramenant à lui et en les brûlant de nouveau, le Soleil récupérerait une bonne partie de la chaleur énorme qu'on est affligé de lui voir rayonner en pure perte dans les espaces célestes.

M. Siemens est conduit ainsi à émettre l'hypothèse suivante : l'espace serait rempli de gaz brûlés, vapeur d'eau et acide carbonique, mêlés à des gaz inertes, azote, etc., à peu près comme ceux de notre atmosphère, à $\frac{1}{2000}$ de pression. Ces gaz seraient partiellement transformés en combustibles sous l'action de la lumière solaire; puis, par un mécanisme semblable au ventilateur d'une soufflerie, le Soleil les ramènerait à lui, les brûlerait et les renverrait dans l'espace. Cette immense source de chaleur se raviverait continuellement; la seule partie perdue de son rayonnement serait celle qui ne serait pas absorbée par le milieu cosmique de $\frac{1}{2000}$ de densité.

Il est bien vrai que de l'air à $\frac{1}{2000}$ serait, pour le physicien, un vide presque absolu, au point que, dans ce vide-là, l'étincelle électrique ne saurait plus passer. Mais, pour l'astronome, un pareil milieu serait bien grossier. Lorsqu'on parle en Astronomie de la résistance d'un milieu ou de l'éther, et qu'à l'aide des observations les plus délicates, des calculs les plus profonds, on cherche des traces de cette résistance, il s'agit de tout autre chose.

Sans entrer dans ces discussions, je rappellerai que la trajectoire d'un boulet de canon, animé de 500^{m} de vitesse, est déjà assez altérée au bout de quelques secondes pour que les artilleurs soient forcés de tenir compte de la résistance de l'air dans leurs Tables de tir.

Si l'air est réduit au $\frac{1}{2000}$, mais que la vitesse du projectile devienne celle des mouvements célestes, 60 fois plus grande par exemple, ces grossiers effets deviendront, pour une foule de projectiles célestes de dimensions comparables à nos boulets, deux fois plus grands que dans nos champs de tir, non plus au bout de quelques années ou de quelques siècles, mais au bout de quelques secondes.

En second lieu, il me paraît que le célèbre physicien anglais a un peu négligé d'examiner la quantité de matière qu'il ajoute au système solaire. Sous l'influence de l'attraction, cette matière irait s'unir aux astres préexistants, au Soleil surtout, et en augmenterait continuellement la masse. Rien de plus facile que de s'en faire une idée. Un litre d'air comprenant la dose voulue de vapeur d'eau pèse 1^{gr} au moins à la pression ordinaire. A la pression de $\frac{1}{2000}$, ce sera $0^{gr},0005$, et 1^{mc} pèsera $0^{kg},0005$. Cela posé, en restreignant le système solaire à une sphère comprenant toutes les planètes jusqu'à Neptune, le poids de la matière rarissime ajoutée par l'hypothèse serait, en kilogrammes,

$$\frac{4}{2}\pi(6400000 \times 24000 \times 30)^3 \times 0^{kg},0005 \text{ (1)}.$$

Le poids actuel du Soleil est, en kilogrammes, de

$$\frac{4}{3}\pi(64000000)^3 \times 5,6 \times 324000 \text{ (2)}.$$

Le premier est 100000 fois plus grand que le second. C'est donc 1000000 fois la masse du Soleil que l'hypothèse ajoute à celles dont la Mécanique céleste a tenu jusqu'ici un compte si minutieux.

---

(1) Le premier nombre est le rayon de la Terre en mètres; le second, la distance de notre globe au Soleil en rayons terrestres; le troisième, la distance de Neptune en parties de la distance du Soleil.

(2) Le premier nombre est le rayon de la Terre en décimètres; le second, la densité moyenne de notre globe rapportée à celle de l'eau; le troisième, la masse du Soleil rapportée à celle de la Terre.

Il est peu probable que les astronomes adoptent de pareilles hypothèses. Sans doute ils seraient flattés de penser que la nature réserve au Soleil une ressource pour faire durer plus longtemps sa chaleur ; mais, comme son refroidissement définitif est, en tout état de cause, une catastrophe encore bien éloignée, ils se consoleront en pensant que les choses de ce monde, même les plus belles, ne paraissent pas faites pour durer toujours.

Quant aux expériences fondamentales de M. Siemens, elles ne perdront rien, à leurs yeux, de leur importance. Il s'agit de surprendre un secret de la nature vivante, une des lois du monde organique : ils feront des vœux pour que M. Siemens en poursuive le cours si brillamment commencé, bien qu'ils n'en espèrent pas, pour leurs études propres, une bien vive lumière.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXVIII (5e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXVIII (5e SÉRIE).

ERRATA.

Page 358, dernière ligne, *au lieu de :* 93,70, *lisez :* 86,40.

Page 390, 9e ligne, *au lieu de :* $b^1 \wedge b_1$, *lisez :* b^1 : M.

Page 198, dernière ligne, *au lieu de* t. XXV, p. 112, 1882, *lisez* 5e série, t. XXV, p. 554 et 570 (avril 1882).

8154 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.